ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 OCTOBRE 1946.

PRÉSIDENCE DE M. ÉLIE CARTAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Wander Johannes de Haas**, Correspondant de l'Académie, Directeur du Laboratoire Kamerlingh Onnes à Leyde, **Thorvald Madsen**, Délégué du Danemark à l'Office International d'Hygiène, **Z. Rauszer**, Directeur du Bureau National des Mesures de Varsovie, **Pierre Sergescu**, Recteur de l'École Polytechnique de Bucarest, qui assistent à la séance.

M. **Albert Portevin** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage émanant de la Commission technique des états et propriétés de surface des métaux dont il est le Président et intitulé *Journées des états de surface. Paris, 23-26 octobre* 1945.

NOMINATIONS.

Par l'unanimité des suffrages, M. **Emmanuel Leclainche** est désigné pour faire partie du Conseil d'Administration de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort.

CORRESPONDANCE.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Sur la transformation des équations de la dynamique*. Note (¹) de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Henri Villat.

I. Dans un travail récent (²), M. T. Y. Thomas a complètement résolu le vieux problème de la transformation des équations de la dynamique dans le cas de systèmes à liaisons indépendantes du temps. Ce problème avait fait l'objet de nombreux travaux de Painlevé, Levi-Civita, Stækel (³) etc., qui n'avaient pas réussi à l'éclaircir complètement.

(¹) Séance du 21 octobre 1946.

(²) *Journ. of Math. and Phys.*, **25**, 1946, p. 191.

(³) Painlevé, *Journ. de Math.*, 4ᵉ série, **10**, 1894, p. 2; Levi-Civita, *Ann. di Matem.*, 2ᵉ série, **24**, 1896, p. 10.

Je me suis proposé de résoudre le même problème dans le cas le plus général, c'est-à-dire dans le cas de systèmes dynamiques à liaisons dépendant du temps, mais dont la force vive et les forces généralisées ne dépendent pas explicitement du temps, cette dernière restriction étant imposée par la forme même du problème. Mes notations sont aussi voisines que possible de celles de M. T. Y. Thomas.

Considérons deux systèmes dynamiques D et E à $n(>2)$ degrés de liberté admettant les forces vives respectives

$$2T = g_{\alpha\beta}\frac{dx^\alpha}{dt}\frac{dx^\beta}{dt} + 2a_\alpha\frac{dx^\alpha}{dt} + A; \qquad 2\Theta = h_{\alpha\beta}\frac{dx^\alpha}{d\tau}\frac{dx^\beta}{d\tau} + 2b_\alpha\frac{dx^\alpha}{d\tau} + B,$$

où les différents coefficients ne dépendent que des x^α et non du temps. Si nous introduisons les deux espaces riemanniens d'éléments linéaires

$$(1) \qquad (D)\quad ds^2 = g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha dx^\beta; \qquad (E)\quad d\sigma^2 = h_{\alpha\beta}\,dx^\alpha dx^\beta$$

et de discriminants g et h, les équations du mouvement de D et E peuvent s'écrire

$$(2) \qquad \begin{cases} (D) & \dfrac{d^2x^\alpha}{dt^2} + \Gamma^\alpha_{\mu\nu}\dfrac{dx^\mu}{dt}\dfrac{dx^\nu}{dt} + a_\rho{}^\alpha\dfrac{dx^\rho}{dt} = Q^\alpha, \\ (E) & \dfrac{d^2x^\alpha}{d\tau^2} + \Lambda^\alpha_{\mu\nu}\dfrac{dx^\mu}{d\tau}\dfrac{dx^\nu}{d\tau} + b_\rho{}^\alpha\dfrac{dx^\rho}{d\tau} = R^\alpha, \end{cases}$$

où les Γ et Λ sont les symboles de Christoffel relatifs à (1), où les Q^α, R^α ne dépendent que des x^ρ et où

$$(3) \qquad a_\rho{}^\alpha = g^{\alpha\sigma}a_{\rho\sigma}; \qquad b_\rho{}^\alpha = h^{\alpha\sigma}b_{\rho\sigma}; \qquad (a_{\rho\sigma} + a_{\sigma\rho} = 0; \qquad b_{\rho\sigma} + b_{\sigma\rho} = 0).$$

Dans le cas considéré $a_{\rho\sigma} = \partial_\rho a_\sigma - \partial_\sigma a_\rho$, $b_{\rho\sigma} = \partial_\rho b_\sigma - \partial_\sigma b_\rho$. Nous envisagerons systématiquement dans la suite tous les systèmes dynamiques dont les équations peuvent se mettre sous la forme (2), $a_{\rho\sigma}$ désignant un tenseur antisymétrique quelconque ne dépendant que des x^ρ.

Le problème proposé peut alors s'énoncer de la manière suivante : *le système* D *étant donné, à quelles conditions toute trajectoire de* E *est-elle une trajectoire de* D (*indépendamment de la loi du mouvement*)? *En particulier à quelles conditions les trajectoires de* D *et* E *sont-elles identiques?* Nous supposerons essentiellement les paramètres t et τ *réels*. Le cas traité par Thomas est le *cas restreint* où $a_{\rho\sigma} = b_{\rho\sigma} = 0$.

II. Si D et E admettent les mêmes trajectoires, Q^α et R^α sont proportionnels et par suite s'annulent simultanément. Nous nous placerons dans une région dans laquelle aucun de ces vecteurs ne s'annule. Cela posé, mes résultats sont les suivants :

Théorème 1. — *Étant donné un système dynamique* D *pour lequel* $a_{\rho\sigma} = 0$, *il n'existe aucun système* E *pour lequel* $b_{\rho\sigma} \neq 0$ *et tel que toute trajectoire de* E *soit trajectoire de* D.

Théorème 2. — *Étant donné un système dynamique* D *pour lequel* $a_{\rho\sigma} \neq 0$, *pour qu'il existe un système* E *tel que toute trajectoire de* E *soit trajectoire de* D, *il faut et il suffit qu'il existe un vecteur* K_ρ (*pouvant s'annuler identiquement*) *tel que*

$$(a) \qquad R^\alpha = \chi^2 Q^\alpha;$$

$$(b) \qquad b_\rho{}^\alpha = -\chi a_\rho{}^\alpha + K_\rho Q^\alpha,$$

$$(c) \qquad \Lambda^\alpha_{\mu\nu} - \Gamma^\alpha_{\mu\nu} = \delta^\alpha_\mu \varphi_\nu + \delta^\alpha_\nu \varphi_\mu - \frac{1}{4\chi^2} K_\mu K_\nu Q^\alpha + \frac{1}{4\chi}(K_\mu a_\nu{}^\alpha + K_\nu a_\mu{}^\alpha);$$

$$(d) \qquad \frac{1}{2\chi} K_\rho \frac{dx^\rho}{dt} = \text{const.}$$

ou

$$(d') \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{g}{h}\right)^{\frac{1}{n+2}} K_\rho \frac{dx^\rho}{dt} - \varepsilon \left(\frac{g}{h}\right)^{\frac{1}{n+2}} = \text{const.}$$

est une intégrale première de D, *où l'on a posé respectivement*

$$(e) \qquad \chi = C\left(\frac{g}{h}\right)^{\frac{1}{n+1}}$$

ou

$$(e') \qquad \chi = \varepsilon = \pm 1.$$

Théorème 3. — *Dans les conditions du théorème* 2, *les trajectoires de* D *et* E *sont identiques*.

On notera que le groupe de conditions (d'), (e') du théorème 2 est entièrement nouveau par rapport aux conditions du cas restreint. On notera aussi qu'à l'intégrale première quadratique du cas restreint se trouve substituée ici une intégrale première linéaire. Une intégrale première quadratique joue aussi un rôle dans le présent cas; mais il se trouve qu'elle est toujours le carré de l'intégrale première (d) ou (d'). C'est ce qui explique pourquoi, dans le cas restreint, il est possible que toute trajectoire de E soit trajectoire de D sans que la réciproque soit vraie, tandis que, dans le cas général, il n'en est pas ainsi. Les démonstrations détaillées qui sont assez longues seront exposées dans un autre périodique.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur certaines identités où interviennent les produits de fonctions d'ondes*. Note de M. **Robert Potier**.

Soient [1] deux fonctions d'onde $\Psi^{p\ q}_{k\ h}$, des variables x_1, y_1, z_1, t_1, et $\Phi^{l\ m}_{r\ s}$, des variables x_2, y_2, z_2, t_2. Formons le spineur

$$\chi^{p+l-2\alpha\ \ q+m-2\beta}_{r\ \ \ \ \ \ \ \ \ s} = \mathcal{L}_{\alpha\ \beta}(\Psi^{p\ q}; \Phi^{l\ m}) = \sum_k \sum_h {}^{p\ q}_{l\ m}_{\alpha\ \beta}\Lambda^{k\ \ h}_{\ \ r\ \ s} \Psi^{p\ q}_{k\ h} \Phi_{\alpha+r-k\ \ \beta+s-h}^{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ m},$$

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 638-640.

où les Λ sont définis par

$$\substack{p\ \ q\\ l\ \ m\\ \alpha\ \ \beta}\Lambda^{k\ \ h}_{r\ \ s}=\sum_{i,j}\frac{\mathrm{C}^{k-i}_{p-\alpha}\,\mathrm{C}^{r-k+i}_{l-\alpha}\,\mathrm{C}^{h-j}_{q-\beta}\,\mathrm{C}^{s-h+j}_{m-\beta}\,\mathrm{C}^{i}_{\alpha}\,\mathrm{C}^{j}_{\beta}(-1)^{(i+j)}}{\mathrm{C}^{r}_{p+l-2\alpha}\,\mathrm{C}^{s}_{q+m-2\beta}}\cdot(-1)^{\beta}.$$

Avec $0 \leqq \alpha \leqq {}^{p}_{l}$, $0 \leqq \beta \leqq {}^{q}_{m}$.

Dans les sommations, on prend

$$\begin{matrix}0\\ r+\alpha-l\end{matrix} \leqq k \leqq \begin{matrix}r+\alpha\\ p\end{matrix} \qquad \begin{matrix}0\\ s+\beta-m\end{matrix} \leqq h \leqq \begin{matrix}s+\beta\\ q\end{matrix},$$

$$\left.\begin{matrix}k-r\\ \alpha+k-p\\ 0\end{matrix}\right\} \leqq i \leqq \left\{\begin{matrix}l+k-\alpha-r\\ k\\ \alpha\end{matrix}\right.,$$

$$\left.\begin{matrix}h-s\\ \beta+h-q\\ 0\end{matrix}\right\} \leqq j \leqq \left\{\begin{matrix}m+h-\beta-s\\ h\\ \beta\end{matrix}\right..$$

Nous introduisons ainsi une forme bilinéaire $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})$, qui possède la propriété exprimée par

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})=(-1)^{(\alpha+\beta)}\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\Phi^{lm};\Psi^{pq});$$

Ψ et Φ satisfont à certains systèmes (S) d'équations aux dérivées partielles du premier ordre, faisant intervenir les opérateurs A précédemment introduits

On peut chercher à déterminer, à partir des équations (S), les équations vérifiées par les formes bilinéaires $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$.

La solution d'un tel problème revêt un certain intérêt en Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules.

Elle est complètement donnée à partir des identités suivantes, faisant intervenir les formes $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ et les opérateurs A (dans ces identités $\mathrm{P}=p+l-2\alpha$, $\mathrm{Q}=q+m-2\beta$).

1° $$\mathcal{L}_{\alpha\beta}\left(\mathrm{A}^{p\ q}_{-\,-}\Psi^{pq};\Phi^{lm}\right)=\mathrm{A}^{\mathrm{P\,Q}}_{-\,-}\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})-\frac{(l-\alpha)(m-\beta)}{\mathrm{PQ}}\mathrm{A}^{\mathrm{P}-2\,\mathrm{Q}-2}_{+\ \ +}\mathcal{L}_{\alpha+1\,\beta+1}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})$$
$$+\frac{m-\beta}{\mathrm{Q}}\mathrm{A}^{\mathrm{P\,Q}-2}_{-\ +}\mathcal{L}_{\alpha\,\beta+1}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})+\frac{l-\alpha}{\mathrm{P}}\mathrm{A}^{\mathrm{P}-2\,\mathrm{Q}}_{+\ -}\mathcal{L}_{\alpha+1\,\beta}(\Psi^{pq};\Phi^{lm}).$$

2° $$\mathcal{L}_{\alpha+1\,\beta+1}\left(\mathrm{A}^{p\,q}_{+\,+}\Psi^{pq};\Phi^{lm}\right)$$
$$=-\frac{(\alpha+1)(\beta+1)}{(p+1)(q+1)}\mathrm{A}^{\mathrm{P\,Q}}_{-\,-}\mathcal{L}_{\alpha\beta}$$
$$+\left[1-\frac{(\alpha+1)(l-\alpha)}{(p+1)\mathrm{P}}-\frac{(\beta+1)(p-\alpha)(m-\beta)(\mathrm{P}+\alpha+1)}{(p+1)\mathrm{P}(q+1)\mathrm{Q}}\right]\mathrm{A}^{\mathrm{P}-2\,\mathrm{Q}-2}_{+\ \ +}\mathcal{L}_{\alpha+1\,\beta+1}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})$$
$$+\frac{(\alpha+1)(q-\beta)(\mathrm{Q}+\beta+1)}{(p+1)(q+1)\mathrm{Q}}\mathrm{A}^{\mathrm{P\,Q}-2}_{-\ +}\mathcal{L}_{\alpha\,\beta+1}(\Psi^{pq};\Phi^{lm})$$
$$+\frac{(\beta+1)(p-\alpha)(\mathrm{P}+\alpha+1)}{(p+1)(q+1)\mathrm{P}}\mathrm{A}^{\mathrm{P}-2\,\mathrm{Q}}_{+\ -}\mathcal{L}_{\alpha+1\,\beta}(\Psi^{pq};\Phi^{lm}).$$

$$3^\circ \quad \mathcal{L}_{\alpha\ \beta+1}(A^{p\ q}_{-\ +}\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m}) = -\frac{\beta+1}{q+1}A^{P\ Q}_{-\ -}\mathcal{L}_{\alpha\ \beta}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m})$$
$$-\frac{l-\alpha}{P}\left(1-\frac{\beta+1}{q+1}\ \frac{m-\beta}{Q}\right)A^{P-2\ Q-2}_{+\ \ +}\mathcal{L}_{\alpha+1\ \beta+1}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m})$$
$$+\left(1-\frac{(\beta+1)\ (m-\beta)}{Q\ (q+1)}\right)A^{P\ Q-2}_{-\ \ +}\mathcal{L}_{\alpha\ \beta+1}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m})$$
$$-\frac{\beta+1}{q+1}\ \frac{l-\alpha}{P}A^{P-2\ Q}_{+\ \ -}\mathcal{L}_{\alpha+1\ \beta}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m});$$

$$4^\circ \quad \mathcal{L}_{\alpha+1\ \beta}(A^{p\ q}_{+\ -}\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m}) = -\frac{\alpha+1}{p+1}A^{P\ Q}_{-\ -}\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m})$$
$$-\frac{m-\beta}{Q}\left(1-\frac{\alpha+1}{p+1}\ \frac{l-\alpha}{P}\right)A^{P-2\ Q-2}_{+\ \ +}\mathcal{L}_{\alpha+1\ \beta+1}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m})$$
$$-\frac{(\alpha+1)\ (m-\beta)}{(p+1)\ Q}A^{P\ Q-2}_{-\ \ +}\mathcal{L}_{\alpha\beta+1}(\Psi^{p\ q};\ \Psi^{l\ m})$$
$$+\left(1-\frac{(\alpha+1)\ (l-\alpha)}{(p+1)\ P}\right)A^{P-2\ Q}_{+\ \ -}\mathcal{L}_{\alpha+1\ \beta}(\Psi^{p\ q};\ \Phi^{l\ m}).$$

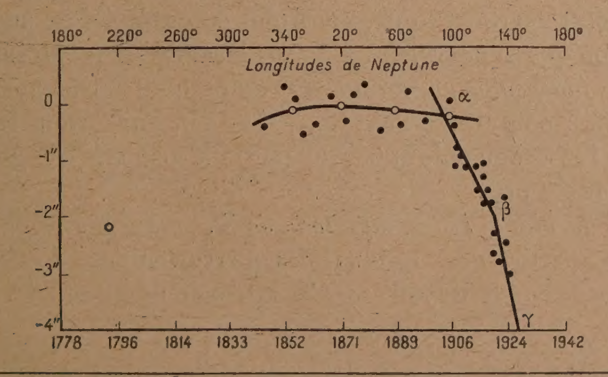
Dans ces identités, les **A** sont formés à partir des dérivations partielles en x_1, y_1, z_1, t_1.

On pourrait obtenir des identités analogues, faisant jouer les x_2, y_2, z_2, t_2, en échangeant les rôles respectifs de $\Psi^{p\ q}$ et $\Phi^{l\ m}$.

Il est bien évident, d'autre part, qu'à chacune des identités 1°, 2°, 3° et 4°, doit être associée celle qu'on obtient en permutant les indices supérieurs et inférieurs des $\Psi^{p\ q}_{k\ h}$ et $\Phi^{l\ m}_{r\ s}$, ainsi que les indices des A.

ASTRONOMIE. — *Nouveaux aperçus sur la planète transplutonienne* X. Note [1] de M. **Émile Sevin**.

Nous reproduisons ci-dessous le diagramme des résidus des perturbations brutes de Neptune, sur lequel *Pickering* a tracé la ligne brisée αβγ : les deux jarrets α et β correspondent respectivement, avons-nous signalé, aux effets maxima de Pluton et de X [2].



(1) Séance du 21 octobre 1946.

(2) Voir *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 469.

1° *Étude d'une orbite elliptique de* X. — Nous avons pris les repères suivants. Sur Uranus : *a*. le maximum de 1870, ou plutôt de 1868,5, cette légère correction ayant eu pour objet de nous mettre en très bon accord avec l'indication donnée par la courbe figurée par Lowell à travers les résidus de Gaillot; *b*. le maximum, relevé par Pickering dans les résidus de Le Verrier, qui s'est produit 107 ou 108 ans plus tôt, soit en 1761,0; d'après le calcul effectué par Kourganoff, des perturbations d'Uranus par Pluton, ces deux maxima ne sont certainement pas dus à cette dernière planète. Sur Neptune le jarret β, dont l'époque est 1919,5.

Ainsi, nous nous sommes trouvé avoir à rechercher les éléments d'une orbite définie par trois positions séparées par de longs intervalles. Nous avons opéré par approximations successives; et, comme l'excentricité s'est montrée notable, ce n'est qu'au cours de notre travail que nous avons pu préciser les longitudes de X aux trois époques en cause; au moment d'un maximum, le décalage de la longitude de la planète perturbatrice, par rapport à celle de la planète perturbée, est en effet fonction du rapport des rayons vecteurs.

En utilisant l'écliptique et l'équinoxe moyens de 1947,0, voici quelles ont été finalement nos données. Longitudes : 348°,7 en 1761,0; 83°,7 en 1868,5; 112°,1 en 1919,5. Nous en avons déduit les éléments orbitaux :

Longitude du périhélie................	0°,7
Époque du passage au périhélie.......	1772,76
Demi-grand axe......................	77,755 unités astronomiques
Période de révolution................	685,65 années juliennes
Excentricité.........................	0,300

Il s'ensuit qu'en définitive la longitude de X en 1947,0 vaudra

$$\boxed{124°,4}\;;$$

elle diffère de 5°,9 de celle à laquelle nous sommes parvenu en recourant à une orbite circulaire (130°,3).

Maintenant on remarquera que, dans tout ce qui précède, aucune considération cosmogonique n'intervient. La Cosmogonie et la Mécanique céleste montrent donc, *indépendamment l'une de l'autre*, qu'il existe une *même* planète transplutonienne : pour la période de révolution, nous avons trouvé en effet 677 années par la Cosmogonie et 685,65 par la Mécanique céleste; l'accord est réalisé à environ 1 % près.

2° *La masse de Pluton et la magnitude de* X. — La masse de Pluton a été déterminée, à partir des résidus des perturbations de Neptune, par S. B. Nicholson et N. U. Mayall [3]. Ces astronomes ont obtenu

$$(0,94 \pm 0,25)\, m_{♁}\;;$$

[3] *The astrophysical Journal*, 73, 1931, p. 8.

mais ils ont bien précisé qu'il se présentait une difficulté touchant l'état physique de la planète, que la masse la plus probable devait être estimée à l'extrême limite inférieure, aux environs de $0,66 m_{♁}$, faute de quoi Pluton aurait une densité ou un albedo anormal.

Or, la question se trouve posée de façon bien différente si ce sont deux planètes qui agissent au maximum, à bref intervalle, sur Neptune. Répartissant la masse moyenne $0,94 m_{♁}$ au prorata des variations respectives de la dérivée en α et β, il vient

$$\frac{3}{7} 0,94 m_{♁} = 0,40 m_{♁}, \qquad \frac{4}{7} 0,94 m_{♁} = 0,54 m_{♁}.$$

La première de ces grandeurs n'est autre que la masse de Pluton, et il apparaît que celui-ci ne constitue nullement un astre exceptionnel dans le système solaire. Quant à la seconde grandeur, c'est la masse fictive de la planète X, supposée ramenée à la distance de Pluton : il lui correspond une masse valant $11,6 m_{♁}$ applicable à la distance réelle; tout en restant notable, elle est 3,6 fois plus faible que celle qui résulte des calculs de Gaillot.

En conséquence, en admettant que X et Pluton aient même densité et même albedo, le rapport de leurs distances étant actuellement voisin de 2,2, celui de leurs luminosités apparentes serait

$$\frac{1}{(2,2)^4}\left(\frac{11,6}{0,40}\right)^{\frac{2}{3}} = 0,40;$$

et c'est dire que l'on peut s'attendre à ce que la magnitude de X dépasse d'environ une unité celle de Pluton.

Si toutefois la découverte physique de X présentait quelques difficultés, une circonstance heureuse permettrait encore d'en déceler l'existence. Cette planète est présentement à peu près en conjonction avec Pluton, et l'on peut prédire que, dans un proche avenir, les perturbations qu'elle provoque sur ce dernier passeront par un maximum qui sera suivi d'une dépression marquée.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la possibilité d'un effet photoélectrique des multiphotons*. Note (1) de M. **Mieczyslaw Wolfke.**

Dans une série de publications antérieures (2) j'ai montré que, au point de vue thermodynamique, le rayonnement de Planck peut être considéré comme une somme de rayonnements partiels de Wien, indépendants les uns des autres de telle façon que la densité u du rayonnement de Planck peut s'écrire

$$(1) \qquad u = \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{ih\nu}{kT}} = \sum_{i=1}^{i=\infty} n_i\, ih\nu,$$

(1) Séance du 21 octobre 1946.

(2) *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **15**, 1913, pp. 1123, 1215; *Phys. Zeits.*, **15**, 1914, pp. 308-463; **22**, 1922, p. 375; *Zeits. Phys.*, **61**, 1930, p. 725.

où

$$n_i = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{e^{-\frac{ih\nu}{kT}}}{i}. \tag{2}$$

Du point de vue statistique de la théorie des photons d'Einstein, chacun de ces rayonnements partiels peut être considéré comme un gaz photonique de quanta multiples d'énergie $ih\nu$ de densité n_i. Nous appellerons dans cette Note ces quanta multiples *multiphotons*.

Récemment j'ai montré ([3]) qu'en se basant sur cette hypothèse on peut calculer directement les fluctuations d'énergie du rayonnement de Planck et obtenir exactement la formule démontrée pour la première fois par Einstein ([4]), qui se basait seulement sur les lois thermodynamiques du rayonnement.

On voit ainsi que, dans les fluctuations d'énergie rayonnante, les multiphotons se comportent comme particules d'énergie. Ce fait suggère l'idée que les multiphotons $ih\nu$, dans leurs collisions avec les photoélectrons, agiront de la même façon que les photons simples $h\nu$, c'est-à-dire qu'ils rendront toute leur énergie à l'électron photoélectrique. Dans ce cas l'équation photoélectrique, bien connue d'Einstein, prendra pour les multiphotons la forme suivante :

$$ih\nu = A + eU, \tag{3}$$

où A est le travail de sortie d'un électron et eU son énergie cinétique.

En se basant sur la formule (3), on peut facilement vérifier notre hypothèse par la méthode de mesure de la vitesse des électrons photoélectriques, au moyen de leur potentiel de freinage U.

Comme il résulte de la formule (2), quand le nombre i augmente, la quantité n_i des multiphotons dans le rayonnement de Planck diminue rapidement. C'est pourquoi nous allons traiter seulement le cas des multiphotons doubles, d'énergie $2h\nu$.

D'après la formule (2) le rapport de la densité n_2 de multiphotons $2h\nu$ à n_1 de photons simples $h\nu$ sera

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{2}\,e^{-\frac{1,44}{\lambda T}}, \tag{4}$$

où $h = 6,62.10^{-27}$ erg-sec; $k = 1,38.10^{-16}$ erg/degré et où l'on a remplacé la fréquence ν par la longueur d'onde λ, exprimée en centimètres.

Le tableau ci-après nous donne les valeurs du rapport n_2/n_1 en pour 100 de n_1, calculées pour les rayonnements des différentes classes des étoiles chaudes, dans le domaine rouge du spectre visible, c'est-à-dire pour $\lambda = 0^{\mu},8$.

([3]) *Helv. Acta Physica*, **19**, 1946, p. 438.

([4]) *Phys. Zeits.*, **10**, 1909, p. 185.

Classe des étoiles.	Température en °K.	n_2/n_1 en % de n_1.
B................	21000	21,2
A................	13000	12,4
F................	8000	5,3
S (Soleil)........	6000	2,5
K................	4000	0,6
M................	3000	0,1

Nous voyons alors que pour le rayonnement du Soleil le rapport n_2/n_1 devient dans notre cas 2,5 %, ce que l'on peut déjà constater expérimentalement au moyen d'une cellule photoélectrique sensibilisée pour le domaine rouge du spectre visible.

En prenant comme source du rayonnement de Planck les étoiles des classes B, A ou F, on obtiendra des résultats plus décisifs.

On voit alors que l'expérience photoélectrique proposée ici pourra donner une preuve de notre hypothèse des multiphotons dans le rayonnement de Planck.

CHANGEMENTS D'ÉTAT. — *Influence d'une faible quantité d'alumine sur le point de fusion commençante du quartz*. Note (1) de Mlle **Célia Martinez**, présentée par M. Charles Mauguin.

Il a été indiqué dans une Note précédente (2) une détermination nouvelle du point de fusion commençante du quartz pur. Poursuivant l'étude de la transformation

quartz → silice vitreuse,

en présence de faibles quantités d'alumine, j'ai été amenée à déterminer de la même manière le point de fusion commençante d'un quartz pur additionné de 1 pour 1000 d'alumine.

Des échantillons ont été chauffés à des températures déterminées pendant des temps croissants. Les températures ont été maintenues à ± 5°C. près à l'aide du régulateur de température à disparition de filament de G. Bouchet (3).

Dans les échantillons ainsi obtenus, le quartz restant et la cristobalite formée ont été dosés par analyse thermique différentielle précise de la transformation

quartz α → quartz β à 573°C.
cristobalite α → cristobalite β à 270°C.

En portant sur un graphique les pourcentages de quartz restant et de cristobalite

(1) Séance du 21 octobre 1946.
(2) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 612.
(3) Brevet français, n° **491 827**.

formée en fonction du temps de chauffe, j'ai obtenu les résultats suivants (*fig.* 1).

On considère par exemple les différents échantillons au bout de 1 h 30 min de chauffe; la parallèle à l'axe des ordonnées, d'abscisse $t = 1$ h 30 min de

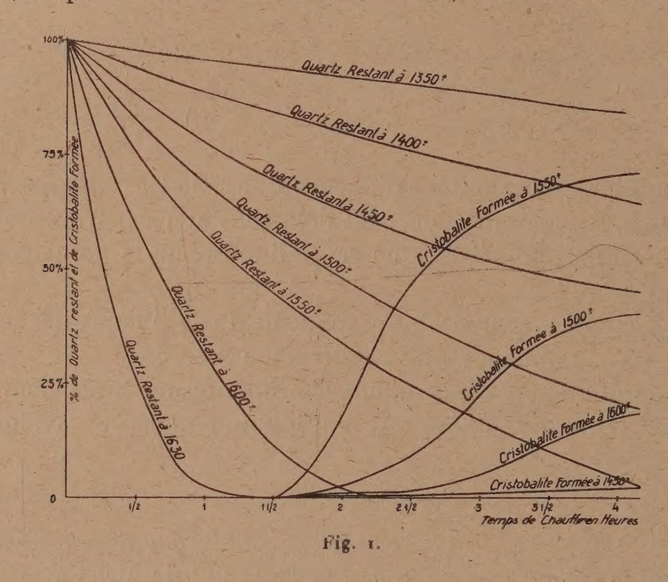


Fig. 1.

chauffe coupe les courbes en différents points pour lesquels on cherche le coefficient angulaire de la tangente, c'est-à-dire la valeur de la vitesse de transformation du quartz en fonction de la température.

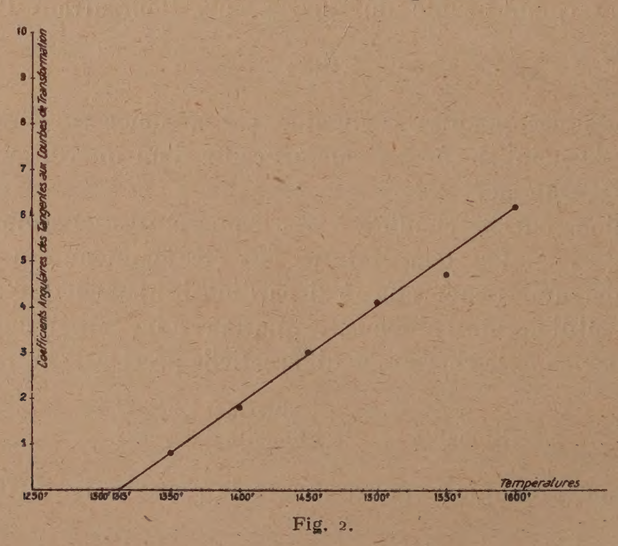


Fig. 2.

En prenant pour le coefficient angulaire de la tangente une unité arbitraire, on a les résultats suivants :

Quartz pur additionné de 1 pour 1000 d'alumine, chauffé pendant 1 h 30 min.

Température	1600	1550	1500	1456	1400	1350
Vitesse de transformation dq/dt	6,2	4,7	4,1	3,0	1,8	0,8

En portant sur un graphique la vitesse de transformation du quartz en fonction de la température pour $t = 1$ h 30 min, on a une courbe qui coupe l'axe des températures en un point correspondant à une vitesse nulle, c'est-à-dire pour le point de fusion commençante du quartz additionné de 1 pour 1000 d'alumine (*fig.* 2); on trouve de cette manière 1315°C. Il avait été trouvé pour le quartz pur 1460°C.

La présence de cette faible quantité d'alumine abaisse donc de 145°C. le point de fusion commençante du quartz.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur la constante de temps de l'allumage de la décharge dans les gaz raréfiés.* Note [1] de M. **Jean Moussiegt**, présentée par M. Aimé Cotton.

Dans une Note précédente [2] a été exposée l'influence de divers facteurs sur la valeur du courant maximum dans la décharge intermittente, en particulier l'influence de la capacité en parallèle. Nous avons essayé de retrouver cette variation par une théorie simple de l'allumage.

Admettons que, sous la tension statique d'allumage v_A, le courant pendant l'allumage soit régi par la loi

$$i = i_A(1 - e^{-\alpha t}).$$

Si la tension est maintenue constante à une valeur supérieure, nous supposerons qu'elle agit uniquement sur le coefficient i_A, qui est le courant final, mais non sur la constante de temps de l'allumage $1/\alpha$. En particulier, si la caractéristique est rectiligne et de pente $1/\rho$, cette loi de l'allumage sera

$$i = \left(i_A + \frac{v - v_A}{\rho}\right)(1 - e^{-\alpha t}).$$

Nous admettrons enfin qu'elle garde cette forme lorsque v n'est pas fixe, ce qui est le cas dans l'allumage de la décharge intermittente. En ajoutant à cette équation celle du circuit

$$i = \frac{E - v}{R} - C\frac{dv}{dt},$$

on peut théoriquement déterminer les fonctions v et i du temps t.

Ces fonctions ont une forme très complexe. Néanmoins, on retrouve pour

(1) Séance du 14 octobre 1946.

(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1479.

v la variation expérimentale, avec un maximum, v tendant ensuite vers la valeur relative au point de fonctionnement, puisque dans ce calcul l'on ne tient pas compte de l'extinction. On constate aussi, conformément à l'expérience, que ce maximum décroît lorsque la capacité C est augmentée.

Pour le courant, l'étude est plus difficile; l'on ne retrouve la variation croissante du maximum avec C que dans les cas particuliers où C est très petit ou très grand; dans le cas général, les calculs sont inextricables.

De l'étude du maximum de courant, on ne peut donc pas déduire simplement la constante de temps de l'allumage; mais nous avons découvert une autre propriété permettant d'obtenir cette constante.

Si l'on néglige l'extinction, la caractéristique dynamique de l'allumage dans le plan (v, i) (tension-courant) se termine au point de fonctionnement. Il existe une valeur critique de C

$$\frac{1}{\alpha R}+\frac{1}{\alpha \rho}.$$

Pour les valeurs supérieures de C, l'arc final de la caractéristique dynamique se raccorde à la caractéristique statique, de pente $1/\rho$, quel que soit C. Au contraire, pour les valeurs inférieures, il n'y a plus de raccordement et la pente finale est une fonction linéaire de C

$$\left(\frac{di}{dv}\right)_{\text{limite}}=C\alpha-\frac{1}{R}.$$

Si donc on représente la variation de cette pente limite avec C, on obtient une droite de pente α suivie d'un palier.

Les cycles du fonctionnement intermittent observés expérimentalement ont une branche descendante rectiligne sur une grande longueur. On peut penser que la pente est alors la pente finale de la caractéristique dynamique de l'allumage. Cela revient à admettre que les processus d'extinction agissent seulement au voisinage du point de fonctionnement.

Nous avons déterminé la pente de cet arc descendant pour un point de fonctionnement donné et différentes valeurs de C.

Dans le cas où la décharge est toujours *normale* (même au maximum de courant), la variation de la pente finale avec C est bien celle de la théorie; la courbe passe sensiblement par l'origine, $1/R$ étant négligeable devant la pente finale de la caractéristique d'allumage.

Aux capacités élevées, la décharge est *anormale* au maximum de courant, et l'on obtient seulement la branche rectiligne montante de la courbe théorique.

De la pente du segment rectiligne initial, on déduit pour les deux cas la valeur de la constante de temps $1/\alpha$ de l'allumage.

Nous avons fait le calcul pour deux points de fonctionnement :

1° $E=400$ volts, $R=700\,000$ ohms; courant en fonctionnement continu :

0,354 mA,

Décharge normale...................	$1,2.10^{-3}$ seconde
» anormale...................	$0,16.10^{-3}$ »

2° $E = 400$ volts, $R = 10^6$ ohms; courant en fonctionnement continu : 0,247 mA,

Décharge normale...................	$1,05.10^{-3}$ seconde
» anormale...................	$0,14.10^{-3}$ »

Les écarts entre les deux séries de résultats donnent une idée de la précision de ces mesures.

OPTIQUE. — *Détermination de fonctions pour l'amélioration des figures de diffraction dans le spectroscope.* Note (1) de M. **Pierre Boughon**, Mlle **Brigitte Dossier** et M. **Pierre Jacquinot**, présentée par M. Aimé Cotton.

1. Les images données par les spectroscopes peuvent être très efficacement débarrassées des pieds produits par la diffraction, en imposant à l'onde dans le plan xoy de la pupille de sortie une répartition convenable d'amplitude $T(x)$ (fente parallèle à oy), ou en limitant cette pupille par un diaphragme de contour $y = T(x)$ (source ponctuelle, dispersion parallèle à ox). Un exemple du deuxième cas a été donné par Couder et Jacquinot (2), puis récemment Couder (3) a proposé l'emploi d'une lentille plan-concave absorbante $[T(x) = e^{-kx^2}]$. Nous avons déjà (4) montré la possibilité d'utiliser des fonctions $T(x)$ donnant les meilleures solutions de ce problème de l'*apodisation* des raies. Des Notes ont été également publiées sur un sujet voisin (images de révolution) par G. Lansraux (5) et P.-M. Duffieux (6).

2. Nous donnerons seulement dans cette Note le mode de détermination des fonctions : les résultats numériques et les modes de réalisation seront donnés dans une prochaine Note. Soient x les abscisses dans le plan de la pupille (unité : 1/2 largeur de la pupille); ξ les abscisses dans le plan de l'image (unité : 1/2 largeur de la tache de diffraction dans le cas de la transmission uniforme). La répartition de l'amplitude suivant $o\xi$ est donnée par la transformation de Fourier

$$F(\xi) = \int_{-1}^{+1} T(x)\, e^{i\pi x\xi}\, dx.$$

(1) Séance du 30 septembre 1946.
(2) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 537.
(3) *Ibid.*, **218**, 1944, p. 677.
(4) *Journal de Physique*, 8e série, **6**, 1945, p. 34 S.
(5) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1434.
(6) *Ibid.*, **222**, 1946, p. 1482.

On peut aborder le problème en considérant (comme l'a aussi fait Lansraux) un *facteur de concentration* de l'énergie, dans une largeur $2b$ autour de l'image géométrique,

$$C(b) = \frac{\int_{-b}^{+b} [F(\xi)]^2 \, d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} [F(\xi)]^2 \, d\xi}$$

et en cherchant les fonctions $T(x)$ qui rendent C maximum, en tenant compte, évidemment, *de la limitation du faisceau par la pupille.*

3. On peut développer $T(x)$ suivant des fonctions de base formant un système complet, orthonormé sur $(-1, +1)$, soit $T(x) = \sum_0^n a_p t_p(x)$. On a alors

$$C(b) = \frac{\sum_0^n e_{pq} a_p a_q}{\sum_0^n a_p^2} \qquad \text{avec } e_{pq} = \int_{-b}^{+b} f_p(\xi) f_q(\xi) \, d\xi$$

et

$$f_p(\xi) = \int_{-1}^{+1} t_p(x) e^{p\pi x\xi} \, dx.$$

Cette expression atteint un maximum pour un ensemble de valeurs a_p : le problème est celui de la détermination du plus petit axe de la quadrique à n dimensions $\sum_0^n e_{pq} a_p a_q = 1$ et ces nombres sont les racines du système linéaire homogène

$$\sum e_{pq} a_q = S_n a_p \qquad (p = 0, 1, \ldots, n).$$

S_n est la plus grande racine de l'équation en S et représente le facteur de concentration C_n relatif à la fonction T_n. On peut démontrer, en exprimant C sous forme d'intégrale double ne faisant intervenir que la fonction T, que C_n est une fonction non décroissante de n qui tend vers une limite C quand $n \to \infty$ et que T_n tend vers une fonction T_M qui est la meilleure fonction relative à l'intervalle $2b$, définie par la condition de rendre $C(b)$ maximum. Pratiquement on se limite à un petit nombre n de termes : on a alors seulement la fonction T_n qui donne la meilleure concentration parmi les fonctions développées suivant n fonctions t_p, mais non la meilleure fonction T_M, la convergence pouvant d'ailleurs être plus ou moins rapide suivant le choix des fonctions de base. Mais les résultats numériques obtenus justifient cette méthode.

4. Nous avons choisi comme fonctions de base (T étant évidemment pair) $t_p = \cos p\pi x$ pour $p \neq 0$ et $t_0 = \sqrt{2}/2$. Ces fonctions ne donnent peut-être pas la meilleure convergence, mais leurs transformées de Fourier entre -1 et $+1$ sont simples, et l'on peut les calculer facilement par des tables. On a alors

$$e_{pq} = \int_{-b}^{b} \frac{\xi^2 \sin^2 \xi}{\xi^2 - p^2} d\xi \quad \text{et} \quad F_n(\xi) = \sum_0^n a_p \left[\frac{\sin \pi(\xi - p)}{\pi(\xi - p)} + \frac{\sin \pi(\xi + p)}{\pi(\xi + p)} \right].$$

Nous avons fait complètement les calculs pour les développements à deux et trois termes et pour un certain nombre de valeurs de b.

5. Une autre classe d'écrans peut être définie en cherchant à déterminer $T(x)$, de telle sorte que, pour ξ grand, $F(\xi)$ décroisse au moins comme ξ^{-k}.

La condition nécessaire et suffisante est que les $k-1$ premières dérivées de $T(x)$ soient nulles en $x = \pm 1$, la fonction T satisfaisant en outre à certaines conditions de régularité.

On peut, d'après ces conditions, calculer les coefficients d'un polynome de Fourier à $(k-1)$ termes. Nous avons fait les calculs numériques jusqu'à $k=5$; il semble que l'intérêt de ces écrans soit limité par l'élargissement du corps de la raie.

6. Les mêmes méthodes peuvent être généralisées au cas du problème de révolution : il suffit de remplacer les $\cos p\pi x$ par $J_0(p_\nu r)$.

OPTIQUE — *Influence de la température sur l'absorption ultraviolette du nitrate de potassium en solution dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde.* Note [1] de Mme **Jacqueline Darmois**, présentée par M. Jean Cabannes.

Après avoir étudié l'influence de la concentration et du remplacement de l'eau ordinaire par l'eau lourde sur l'absorption ultraviolette des solutions aqueuses de nitrate de potassium [2], j'ai déterminé à différentes températures la position de la bande présentée par ces solutions.

La purification du nitrate et la préparation des solutions sont effectuées comme précédemment. J'ai opéré par spectrophotométrie photographique en utilisant des cuves soudées placées dans une enceinte munie d'un régulateur de température et chauffée par un courant d'eau provenant d'un thermostat.

J'ai ainsi mesuré dans un domaine spectral compris entre 3300 et 2600 Å, et aux températures de 20, 40, 60 et 80° C., les coefficients d'extinction et les coefficients d'extinction moléculaires ε de deux solutions dans l'eau ordinaire de concentrations respectives $C = 2$ et $C = 0,01$ mol-g au litre et d'une solution dans l'eau lourde de titre $C = 2N$.

---

[1] Séance du 21 octobre 1946.

[2] *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 616.

Les résultats obtenus pour les solutions dans l'eau ordinaire et pour la solution dans l'eau lourde ($C = 2N$) sont exposés respectivement dans les tableaux I et II. La position λ_M du maximum ε_M du coefficient d'extinction moléculaire varie avec la température comme l'indique le tableau III.

Tableau I.

t° C...	20.		40.		60.		80.	
C...	2N.	0,01N.	2N.	0,01N.	2N.	0,01N.	2N.	0,01N.
λ(Å).	ε	ε	ε	ε	ε	ε	ε	ε
3300	0,65	0,68	–	–	–	–	–	–
3245	1,59	1,66	2,26	2,40	2,94	3,30	3,77	4,04
3175	3,90	3,97	4,42	4,60	4,89	5,20	5,51	5,83
3100	6,12	6,38	6,32	6,60	6,50	6,91	6,72	7,20
3070	6,56	6,84	6,65	7,03	6,78	7,23	6,89	7,38
3000	6,82	7,25	6,82	7,20	6,80	7,12	6,74	7,05
2960	6,70	6,92	6,58	6,82	6,48	6,74	6,38	6,59
2875	5,24	5,40	5,17	5,32	5,03	5,21	4,89	5,06
2800	3,67	3,81	3,61	3,75	3,52	3,67	3,36	3,55
2730	2,40	2,59	2,34	2,55	2,42	2,49	2,48	2,42
2650	1,49	1,58	1,72	–	–	–	1,72	–
2600	1,56	1,54	–	–	–	–	–	–

Tableau II.

t° C...	20.	40.	60.	80.
λ(Å).	ε	ε	ε	ε
3245	1,18	2,05	2,73	3,47
3175	3,32	4,00	4,60	5,15
3100	5,52	5,84	6,17	6,49
3070	6,18	6,36	6,52	6,73
3000	6,70	6,74	6,79	6,82
2960	6,62	6,60	6,58	6,52
2875	5,44	5,32	5,17	5,02
2800	3,82	3,74	3,58	3,36
2730	2,59	2,50	2,43	2,42
2650	1,58	–	–	1,92
2600	1,50	–		–

Tableau III.

	Solutions dans H_2O.				Solution dans D_2O.		
	2N.		0,01N.			2N.	
t° C.	λ_M	ε_M	λ_M	ε_M	t° C.	λ_M	ε_M
20.........	3012	6,84	3026	7,26	20.........	2991	6,71
40.........	3025	6,86	3037	7,28	40.........	3002	6,76
60.........	3040	6,88	3051	7,34	60.........	3016	6,82
80.........	3056	6,91	3068	7,40	80.........	3031	6,87

En ce qui concerne la non-validité de la loi de Beer, on peut, aux différentes températures étudiées, faire pour les solutions dans l'eau ordinaire les mêmes

remarques qu'à 20° (²). De même, lorsqu'on passe de la solution dans H_2O de titre 2N à la solution dans D_2O de même concentration, on constate que, pour une température donnée, la bande d'absorption se déplace et se déforme comme précédemment (²).

Le fait nouveau, analogue d'ailleurs à celui présenté par les solutions aqueuses d'halogénures alcalins (³), est, pour une concentration déterminée, le déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température augmente. Ce phénomène présente la même importance pour les solutions dans H_2O et dans D_2O, et est d'autant plus marqué que la température est plus élevée.

Pour les solutions de nitrate, comme pour celles des halogénures alcalins, cet effet de température peut s'expliquer par la diminution de la constante diélectrique de H_2O et D_2O quand la température s'élève et par la solvatation plus grande des ions NO_3^- qui en résulte.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la mesure de l'effet Faraday à l'étude par la méthode des variations continues des solutions dans lesquelles plusieurs complexes se forment simultanément.* Note (¹) de M. **Fernand Gallais**, transmise par M. Aimé Cotton.

La méthode dite *des variations continues* (²) permet de déterminer la nature et la stabilité d'un ion complexe imparfait dont on suit la formation dans un mélange de solutions, par la mesure d'une propriété physique convenablement choisie. Cette méthode n'est plus applicable lorsque deux ou plusieurs complexes prennent naissance simultanément dans le milieu, suivant deux ou plusieurs réactions telles que

(1) $$A + nB \rightleftharpoons AB_n,$$

(2) $$A + qB \rightleftharpoons AB_q.$$

Nous nous proposons de montrer que, moyennant certaines approximations, il reste toutefois possible, en pareil cas, de fixer la nature des ions complexes existant dans le mélange des réactifs A et B et d'évaluer l'ordre de grandeur de leurs constantes de dissociation. Il est nécessaire pour cela que les complexes dont on présume la formation aient été isolés à l'état solide ou qu'ils puissent être obtenus en solution pure dans un solvant convenable. Soient C_A, $C_B z_1, \ldots, z_i$ les concentrations des réactifs A et B et des complexes dans les mélanges caractérisés par la proportion x du réactif A (concentrations de A et

---

(³) J. Doucet, *Thèse*, Paris, 1944.

(¹) Séance du 14 octobre 1946.

(²) P. Job, *Ann. de Chimie*, 10e série, 9, 1928, p. 113.

de B dans les solutions mères Γ et $p\Gamma$); et soient α, β, γ_1, ..., γ_t les coefficients spécifiques à l'égard de la propriété mesurée, de A, de B et des t complexes. L'équation de la *courbe des écarts*, c'est-à-dire de la courbe des différences entre les effets observés et ceux que l'on peut calculer par une loi d'additivité est la suivante

$$(3) \qquad \delta = \Gamma\{(\alpha C_A + \beta C_B + \gamma_1 z_1 + \ldots + \gamma_t z_t) - [\alpha x + \beta p(1 - x)]\}.$$

Si les constantes de dissociation des complexes sont assez petites, on peut admettre, avec une certaine approximation, que l'un des réactifs A ou B a disparu dans les mélanges [3]; soit par exemple $C_A = 0$, en ce cas

$$C_B = p(1 - x) - (nz_1 + qz_2 + \ldots + sz_t).$$

L'équation (3) ne renferme plus alors comme inconnues que les t quantités z. Comme en outre $\Sigma_0^t z_t = x$, ces quantités z peuvent être connues pour peu que l'on dispose de $(t - 1)$ équations analogues à l'équation (3). Les méthodes optiques, grâce à l'existence des phénomènes de dispersion, permettent d'obtenir ces $(t - 1)$ équations en opérant avec plusieurs longueurs d'onde pour lesquelles les α, β ... γ_t et les écarts δ_t sont différents.

L'emploi de la mesure du pouvoir rotatoire magnétique que nous avons proposé dans le cas où un seul complexe prend naissance [4], nous paraît particulièrement favorable en raison de la précision des mesures polarimétriques.

Supposons qu'un seul complexe prenne naissance dans la solution x et que l'on ait mesuré sous une chute de potentiel magnétique Hxl la rotation double $2\rho_{exp.}$ présentée par celle-ci, puis, calculé la rotation double $2\rho_{calc.}$ qu'elle devrait donner d'après la règle des mélanges; soit ω la constante de Verdet de la solution, on a immédiatement

$$(4) \qquad \delta = 2\rho_{exp.} - 2\rho_{calc.} = 2.H.l.(\omega_{exp.} - \omega_{calc.}).$$

Soient $[\omega]_s$ et $[\Lambda]_M$ les pouvoirs rotatoires spécifique et moléculaire des sels dissous, p le poids de ces sels contenu dans 1^{cm^3} de la solution; d'après la forme de la règle des mélanges (règle de Verdet), on peut écrire

$$(5) \qquad \delta = 2.H.l.\{[\omega]_{s_{exp.}} - [\omega]_{s_{calc.}}\}.p = \{[\Lambda]_{M_{exp.}} - [\Lambda]_{M_{calc.}}\}.\Gamma.x.10^{-3},$$

en supposant toujours que c'est le réactif A qui est entièrement sous forme de complexe. (Rappelons que $[\Lambda]_{M_{exp.}}$ est le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire du complexe déterminé sur sa solution pure, et que $[\Lambda]_{M_{calc.}}$ est la somme des pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires des sels simples dont l'union

---

[3] On admettra que c'est le réactif A qui a disparu dans la région de la courbe pour laquelle le réactif B est en excès par rapport à la formule du complexe le plus riche en B et inversement.

[4] F. Gallais, *J. Chim. Phys.*, 1938, 35, pp. 212 et 249.

lui a donné naissance). En réalité, d'ailleurs, il vaut mieux raisonner seulement sur ceux des ions qui prennent une part effective à la réaction et sur les pouvoirs rotatoires ioniques $[A]_I$; en désignant, pour simplifier, la différence $([A]_{I_{exp.}} - [A]_{I_{calc.}})$ par le symbole $\Delta[A]_I$, l'équation (5) devient en définitive

(5') $$\delta = 2.H.l.\Delta[A]_I.\Gamma.x.10^{-3}.$$

Si maintenant nous supposons qu'il se forme simultanément t complexes en proportion $z_1, \ldots, z_t$, nous aurons à considérer pour $(t-1)$ longueurs d'onde, $(t-1)$ courbes d'écarts dont les équations seront de la forme

(6) $$\delta_t = 2H.l.[\Delta[A]_{I_1}.z_1 + \Delta[A]_{I_2}.z_2 + \ldots + \Delta[A]_{I_t}(1 - z_1, \ldots - z_{t-1})]\Gamma.x.10^{-3},$$

et la résolution de ce système permettra de connaître, pour toute valeur de x, les valeurs $z_1, \ldots, z_t$. Il sera surtout intéressant de rechercher les valeurs $x_1, \ldots, x_t$ pour lesquelles $z_1, \ldots, z_t$ sont égales à 1 avec la même approximation que précédemment. Dans les solutions correspondantes, il n'existe qu'un seul complexe : sa concentration y atteint sa valeur maximum et la composition $x_1, \ldots, x_t$ peut jouer le même rôle que la « composition maximum » dans le cas où un seul complexe prend naissance dans l'action du réactif A sur le réactif B. On peut ainsi évaluer à tout le moins l'ordre de grandeur des constantes de dissociation $K_1, \ldots, K_t$. Le plus simple est de déterminer graphiquement les valeurs $x_1, \ldots, x_t$ par les points d'intersection de la courbe des écarts avec les droites successives

$$y_t = \Delta[A]_{I_t}.\Gamma.x.10^{-3}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductibilité et la constante d'ionisation des monoesters des diacides organiques dans le mélange eau-acétone.* Note de MM. **Pierre Mastagli** et **Guy Bardinet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La détermination de la conductibilité en solution aqueuse et, par voie de conséquence, de la constante d'ionisation des monoesters des diacides organiques contenant plus de six atomes de carbone, apparaît au premier abord difficile en raison de leur peu de solubilité et de l'hydrolyse.

Nous avons essayé de surmonter ces difficultés en dissolvant d'abord le monoester dans un peu d'acétone, puis en ajoutant de l'eau. Plusieurs mesures successives faites dans les vingt premières minutes permettent de construire par points la courbe de la résistance en fonction du temps et de trouver par extrapolation la valeur de la résistance au temps zéro.

Grâce à ce procédé, nous avons pu comparer les constantes d'ionisation des diacides adipique, azélaïque et sébacique avec celles de leurs monoesters méthyliques et éthyliques.

Ces esters ont été préparés par action de l'acide sur l'alcool méthylique ou

éthylique, en présence d'acide chlorhydrique, selon la méthode préconisée dans *Organic Syntheses* (19, p. 45), à propos de l'acide sébacique, méthode valable pour tous les diacides à partir de l'acide glutarique.

Nous avons utilisé une solution à 10 % d'acétone dont la conductibilité spécifique était de l'ordre de 3.10^{-6} à 25°.

La conductibilité limite a été calculée en appliquant la loi de Kohlrausch

$$\Lambda_{RH} = \Lambda_{RK} - \Lambda_{KCl} + \Lambda_{HCl}.$$

Les conductibilités limites de HCl et KCl ont déjà été déterminées par T. K. Brownson et F. M. Cray (1). Nous avons repris ces valeurs dont nous avons vérifié l'exactitude.

Le tableau suivant résume nos résultats. Dans chaque cas le premier chiffre est celui de la conductibilité équivalente en mhos, le second celui de la constante d'ionisation multipliée par 10^5. Les chiffres entre parenthèses indiquent la dilution chaque fois que celle-ci diffère des nombres entiers placés en tête du tableau.

Dilution pour 1^{mol}.	300 *l*.	400 *l*.	500 *l*.	600 *l*.	700 *l*.
Acide adipique........	25,7	28,8	31,9	34,8	37,7
	2,40	2,41	2,39	2,39	2,44
Adipate ac. de méthyle.	17,0 (292)	19,8 (392)	21,8 (501)	24,4 (607)	26,3
	1,11	1,12	1,08	1,12	1,11
Adipate ac. d'éthyle (2).	16,8 (302)	19,2 (398)	22,3 (506)	23,2 (599)	25,5 (695)
	1,04	1,04	1,11 (?)	1,02	1,08
Acide azélaïque........	22,2	26,15	28,3	30,4	32,6
	1,86	1,97 (?)	1,86	1,80	1,79
Azelaate ac. de méthyle.	15,4 (299)	17,7 (393)	20,2 (501)	21,8 (607)	23,5 (711)
	0,88	0,87	0,92 (?)	0,89	0,89
Azelaate ac. d'éthyle...	15 (301)		19,2 (502)	20,8 (597)	22,5 (702)
	0,83	–	0,82	0,82	0,82
Acide sébacique........	20,4	23,4	26,1	29	31,2
	1,56	1,56	1,57	1,63	1,63
Sébacate ac. de méthyle.	14,7 (301)	16,9 (405)	18,8 (502)	20,7 (607)	22,4 (699)
	0,79	0,78	0,79	0,79	0,82
Sébacate ac. d'éthyle (2).	14,3 (299)	16,5 (395)	18,6 (498)	20,0 (595)	22,0 (703)
	0,75	0,77	0,78	0,76	0,78

Ces résultats montrent : 1° que la loi d'action de masse est très sensiblement vérifiée dans le mélange eau-acétone 10 %; 2° que, dans un même solvant, la constante d'ionisation diminue de l'acide à l'ester monométhylique et à l'ester monoéthylique.

Un travail identique est en cours pour les acides méthyladipique, pimélique, subérique et leurs esters.

(1) *J. Chem. Soc. London*, **127**, 1925, p. 2923.

(2) Walker (*J. Chem. Soc.*, 61, 1892, p. 713) donne comme valeur de la constante d'ionisation dans l'eau : $2,5.10^{-5}$ pour l'adipate acide d'éthyle; $1,43.10^{-5}$ pour le sébacate acide d'éthyle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Loi de chute des corps lamellaires et aciculaires en milieu visqueux. Application à l'analyse sédimentométrique.* Note de M. **Bernard Persoz** et Mme **Denise Boido**, présentée par M. Louis Hackspill.

La plupart des méthodes employées pour l'analyse granulométrique des corps pulvérulents utilisent la loi de Stokes qui n'est valable, comme l'on sait, que dans certaines conditions, pour les corps sphériques. Pour les corps de formes différentes, les auteurs ont été amenés à définir un *diamètre équivalent* qui est le diamètre de la sphère de même densité qui tomberait dans le même liquide à la même vitesse que le corps considéré.

Dans le cas des corps dits *sphéroïdaux*, dont les trois dimensions sont du même ordre de grandeur, le diamètre équivalent est relativement voisin de la dimension de la particule. Mais, si les grains étudiés sont lamellaires (une dimension très petite par rapport aux deux autres) ou aciculaires (deux très petites par rapport à la troisième), la notion de diamètre équivalent n'a plus qu'un sens spéculatif.

Pour pouvoir, dans la plupart des cas, effectuer des analyses granulométriques sérieuses, il nous a paru intéressant d'étudier empiriquement la chute des corps lamellaires et aciculaires dans les milieux visqueux.

Nous avons utilisé de petits modèles d'aluminium taillés à l'échelle du millimètre et nous avons déterminé leurs vitesses de chute dans divers liquides.

Les paillettes employées étaient de petits carrés de 1 à 6mm de côté et de 1,8 à 10 centièmes de millimètre d'épaisseur. Les aiguilles étaient de petits cylindres de 2 à 15mm de longueur et 9 à 100 centièmes de millimètre de diamètre.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les paillettes et les aiguilles, même si elles sont lâchées verticalement, prennent rapidement une position horizontale et s'y maintiennent pendant toute la durée de la chute.

Les résultats obtenus n'ont pu s'interpréter convenablement qu'en considérant la résistance de frottement comme composée de deux termes, un terme de viscosité proportionnel à la vitesse et un terme dynamique proportionnel au carré de la vitesse.

Dans ces conditions, nous avons trouvé, pour le terme de viscosité, une loi empirique approchée qui, après avoir été extrapolée vers les petites dimensions, peut être écrite pour les corps lamellaires

$$f = -7c\eta v$$

(f, force de frottement; c, côté de la paillette supposée carrée; η, viscosité du liquide; v, vitesse de chute), et pour les corps aciculaires

$$f = -(1,22\,h + 8,5\,d)\eta v$$

(h, longueur de l'aiguille; d, diamètre de l'aiguille supposée cylindrique).

Ainsi, on arrive aux conclusions suivantes, auxquelles d'ailleurs on pouvait s'attendre : un corps plat subit une force de frottement indépendante de son épaisseur pourvu que celle-ci soit faible. La vitesse de chute, par contre, dépend de l'épaisseur, puisque celle-ci intervient dans l'expression de la force motrice.

Le résultat d'une analyse granulométrique se traduit, en général, par la loi de répartition des vitesses de chute. Pour en déduire des données sur la grosseur des grains lamellaires, il faut avoir une relation supplémentaire entre leur côté et leur épaisseur. Dans certaines poudres d'aluminium, l'épaisseur peut être considérée comme uniforme, et cela simplifie le dépouillement. Pour quelques autres cas simples, l'épaisseur est grossièrement proportionnelle au côté de la paillette, mais s'il y a indépendance complète entre ces deux variables, il ne peut être question de les déterminer toutes deux par une seule mesure.

La même difficulté se retrouve à propos des poudres aciculaires. Si les particules étaient très allongées (longueur $>$ 100 diamètres), leur vitesse ne dépendrait plus que du diamètre, mais, cette circonstance ne se rencontrant pratiquement pas, il est nécessaire, ici aussi, d'admettre une loi simple reliant entre elles les deux dimensions des corpuscules.

Le cas des particules ayant trois dimensions très différentes n'a pas été envisagé.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Théorie de la valence dirigée. L'hybridation des orbites, cas particulier de mésomérie.* Note [1] de M. **Jean Guy**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des molécules diatomiques formées à partir d'atomes monovalents résulte en première approximation d'une généralisation de la théorie de la molécule d'hydrogène de Heitler et London. Les couches électroniques internes ne sont pas perturbées par la formation de la molécule, tandis que les deux électrons de valence s'organisent en une paire à spins antiparallèles, dont le domaine de localisation se modifie comme dans le cas de la molécule d'hydrogène.

Pour un atome polyvalent, nous avons n électrons *célibataires* dont les orbites atomiques $u_1, u_2, \ldots, u_n$ sont différentes. Si cet atome échange n liaisons simples avec n atomes monovalents $A_1, A_2, \ldots, A_n$, pour continuer l'application de la théorie précédente, il est nécessaire de savoir par l'intermédiaire de quelle orbite se fait la liaison avec A_1, et de même pour $A_2, \ldots, A_n$. Slater et Pauling [2] ont développé la théorie de l'hybridation des orbites pour résoudre cette question. En vue de construire les fonctions symétriques

(1) Séance du 21 octobre 1946.

(2) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1367; J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 481.

d'espace du type « Heitler et London », $u_1, u_2, \ldots, u_n$ sont remplacées par n nouvelles orbites formées de combinaisons linéaires des premières.

$$\alpha_i u_1 + \beta_i u_2 + \ldots + \lambda_i u_n \quad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Ces nouvelles orbites seront orthonormées si les n^2 coefficients satisfont aux $n(n+1)/2$ conditions

$$\alpha_i^* \alpha_j + \beta_i^* \beta_j + \ldots + \lambda_i^* \lambda_j = \delta_{ij} \qquad \left(\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{pour } i \neq j \\ 1, & \text{pour } i = j \end{cases}\right).$$

Il y a toujours une infinité de solutions. Les nouvelles orbites seront choisies, de plus, de manière à donner avec l'orbite de liaison une intégrale d'échange négative la plus grande possible, ce qui a lieu en pratique pour le maximum de recouvrement des domaines des orbites liées.

La théorie de l'hybridation se présente comme un cas particulier de mésomérie entre certains schémas de valence. Considérons un atome divalent A lié à 2 atomes monovalents B et C. Si p et q sont les orbites de valence de A, u et v celles de B et C, la fonction de valence du schéma B—A—C s'écrit en notation de L. Pauling [3], à un facteur de normalisation près,

$$\begin{aligned} &\Sigma_R(-1)^R R\, \Sigma_P(-1)^P P[\alpha_1 p(1) + \beta_1 q(1)]\beta(1)u(2)\alpha(2) \\ &\qquad [\alpha_2 p(3) + \beta_2 q(3)]\beta(3)v(4)\alpha(4) \\ &= \Sigma_R(-1)^R R\, \Sigma_P(-1)^P P[\alpha_1\alpha_2 f_1 + \alpha_1\beta_2 f_2 + \beta_1\alpha_2 f_3 + \beta_1\beta_2 f_4] \end{aligned}$$

avec

$$f_1 = p(1)\beta(1)u(2)\alpha(2)p(3)\beta(3)v(4)\alpha(4),$$
$$f_2 = p(1)\beta(1)u(2)\alpha(2)q(3)\beta(3)v(4)\alpha(4),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

(P, opérateur de permutation; R, opérateur de renversement des spins des électrons appariés; α et β, fonctions d'onde de spin).

Interprétons séparément les fonctions f_1, f_2, f_3, f_4. Ce sont des fonctions de valence particulières correspondant aux schémas :

$A^{(p,p)}$ B—C	$_p$/A\\$_q$ B C	$_q$/A\\$_p$ B C	$A^{(q,q)}$ B—C
f_1	f_2	f_3	f_4

Pour f_1, l'atome A est non lié avec deux électrons sur l'orbite p, les atomes B et C sont liés entre eux par covalence. Pour f_2, A est lié à B par l'orbite p et à C par l'orbite q; f_3 et f_4 se déduisent de f_2 et f_1 par permutation des lettres p et q. Ceci se démontre par identification en comparant les développements de f_1, f_2, f_3, f_4 à ceux des fonctions de valence des schémas indiqués.

Hybrider les orbites revient donc à faire une combinaison linéaire $af_1 + bf_2 + cf_3 + df_4$ des fonctions de valence des quatre schémas indiqués.

---

(3) *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 280.

Appliquer le critère du maximum de recouvrement, c'est choisir a, b, c, d par la condition de minimum de la méthode de variation, mais on a des conditions supplémentaires, car

$$a = \alpha_1 \alpha_2, \quad b = \alpha_1 \beta_2, \quad c = \beta_1 \alpha_2, \quad d = \beta_1 \beta_2,$$

et α_1, α_2, β_1, β_2, liés par trois relations, se comportent comme un seul paramètre. Par une application directe de la mésomérie, sans chercher à satisfaire aux conditions de l'hybridation, a, b, c, d, se seraient comportés comme trois paramètres puisque seule aurait subsisté la condition de normalisation. L'hybridation des orbites entre donc dans le cadre général de la mésomérie, en apportant toutefois une restriction à la libre variation des paramètres, dont l'influence sur les résultats ne peut être que défavorable.

MÉTALLURGIE. — *Influence de l'aluminium sur la résilience de l'acier mi-doux d'élaboration électrique aux états moulé et forgé.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Claudius Dubois**, présentée par M. Albert Portevin.

Les aciers de moulage fabriqués au four électrique relèvent généralement en France du domaine des élaborations basiques; les résiliences standard ainsi réalisées se situent au voisinage de 9 Kgm/cm² dans la nuance mi-douce. Lorsque l'on a recours à des élaborations au four électrique acide, pour la réalisation de moulages dans la même nuance, on obtient, dans des conditions d'essais identiques, et pour une même valeur de la résistance mécanique, des résiliences plus faibles atteignant de justesse 6 Kgm/cm². Dans les deux cas, la température de coulée étant pratiquement la même, la différence la plus immédiatement perceptible réside dans l'addition finale en aluminium qui est plus faible pour l'acier obtenu en marche acide : ceci nous a conduits à étudier l'influence de cet élément sur la résilience.

Dans une première série d'essais, nous nous sommes proposé de rechercher l'action d'additions d'aluminium faites à des aciers d'élaboration acide, de composition moyenne : C = 0,20 % ; Mn = 0,60 % ; Si = 0,35 % ; S = 0,03 % ; P = 0,03 %. Les additions, à des teneurs allant jusqu'à 0,15 %, furent faites soit dans des lingotins d'essais prélevés avant la coulée en poche, soit dans la poche de coulée elle-même. Les expériences ont montré que l'effet de l'aluminium se manifeste en sens inverse suivant que le métal est à l'état moulé ou à l'état forgé. A l'état moulé, avec ou sans recuit d'homogénéisation et d'affinage de la structure, on constate une diminution de la résilience d'autant plus accentuée que l'addition d'aluminium est plus forte. C'est l'inverse qui se produit dans le cas de l'acier forgé et recuit, les meilleurs résultats des essais de résilience dans le sens long étant obtenus avec le métal à 0,15 % d'aluminium.

Devant ces conclusions, il y avait intérêt à vérifier s'il existe un parallélisme

entre les effets de l'aluminium sur le métal d'élaboration acide, d'une part, et celui obtenu en marche basique, d'autre part. Les essais ont montré une action nocive analogue de l'aluminium, que ce soit en élaboration acide ou basique, sur la résilience du métal *brut de coulée*. Une différence toutefois se dessine après recuit : le recuit d'homogénéisation et d'affinage de structure améliore nettement la résilience dans tous les cas et corrige les déficiences dues à l'aluminium; toutefois, le gain réalisé n'est que partiel dans le cas du métal d'origine acide et paraît total dans le cas des coulées au four basique.

A l'état forgé et recuit, sur acier d'origine acide ou basique, il se confirme que l'effet de l'aluminium est inverse de celui se manifestant sur métal moulé et, en général, un gain de résilience est enregistré lorsque l'addition d'aluminium croît.

L'ensemble de nos essais montre donc que l'aluminium ajouté en poche n'améliore pas la résilience de l'acier mi-doux moulé. Par ailleurs, l'un de nous (1) a montré qu'une teneur élevée en manganèse jointe à une faible teneur en soufre élève nettement la résilience; il devait donc être possible, en tenant compte de ces facteurs et en limitant, de plus, au minimum l'addition d'aluminium en poche, de réaliser sur métal recuit d'élaboration acide des valeurs de résilience très proches de celles obtenues en marche basique : l'expérience a confirmé ces prévisions.

Il est assez généralement admis que la résilience est sous la dépendance de la grosseur du grain d'austénite; le grain Mac Quaid-Ehn a été déterminé sur chacune des coulées participant à la présente étude. Les résultats sont les suivants : pour un même métal, la grosseur du grain est sensiblement la même aux états moulé et forgé (2) et, en général, elle est en relation avec la quantité d'aluminium ajoutée. Par contre, dans le problème particulier abordé ici, il ne se dégage pas de relation entre la résilience et la grosseur du grain d'austénite, l'effet de ce dernier facteur étant masqué par d'autres actions prédominantes de l'aluminium.

Il a été signalé, à diverses reprises, que l'aluminium modifie dans l'acier la grosseur et la répartition des inclusions de sulfure, mais les avis restent partagés quant au sens de l'action et à sa répercussion sur les caractéristiques mécaniques. Les examens micrographiques, qualitatifs et quantitatifs, effectués en vue de dénombrer les inclusions et de mettre en évidence les alignements, ont montré, dans l'acier brut de coulée, une tendance des inclusions de sulfure à former des alignements dans les joints de grains de la cristallisation primaire et à coalescer sous l'influence des additions d'aluminium. Le recuit des aciers moulés ou le corroyage à chaud des aciers forgés provoque, en raison d'une légère solubilité

(1) P. Bastien et L. Alanore, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 631.

(2) Ceci confirme des résultats précédemment obtenus par l'un de nous : P. Bastien, *Rev. Métallurgie*, **38**, 1941, p. 44-49.

des sulfures dans le fer à haute température, une fragmentation des inclusions qui deviennent plus fines et plus dispersées. Ces divers effets rendent compte de façon satisfaisante des actions sur la résilience trouvées au cours de ces recherches.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétates acides de calcium.* Note (¹) de Mlle MARINETTE GERBAULT.

Nous avons pu préparer l'acétate acide de calcium à une molécule d'acide signalé par Colson (²) et ceux à 1/2 et à 3/2 molécules d'acide acétique, non encore signalés.

Acétate de calcium à 1/2 molécule d'acide acétique $(CH_3CO_2)_2Ca$, $1/2\,CH_3CO_2H$. — Il cristallise en lamelles quadrangulaires (*fig.* 1); son analyse



Fig. 1. Fig. 2.

donne cette formule à environ 0,5 % près. La meilleure façon de l'obtenir est de mélanger une molécule d'acétate de calcium à $2H_2O$ et trois molécules d'anhydride acétique pendant deux heures à 80°. Il se transforme en acétate de calcium à $2H_2O$ à l'air humide ou en solution dans l'eau; quand on ajoute à la solution aqueuse un grand excès d'alcool, celle-ci se prend en gelée, puis il y a formation d'aiguilles brillantes d'acétate de calcium à $2H_2O$. Par dissolution dans l'alcool ou l'éther, on obtient l'acétate de calcium anhydre $(CH_3CO_2)_2Ca$ cristallisé en baguettes (*fig.* 2); la formule en est connue par l'analyse à environ 0,4 % près. Par dissolution dans l'acide acétique, on obtient à la longue l'acétate de calcium à une molécule d'acide; le résultat de l'analyse est donné avec une précision de 0,8 % environ.

Acétate de calcium à une molécule d'acide acétique $(CH_3CO_2)_2Ca, CH_3CO_2H$. — Nous avons retrouvé cet acétate déjà signalé par Colson en mélangeant une molécule d'acétate de calcium à $2H_2O$ à cinq molécules d'anhydride acétique pendant six heures à 80°, ou pendant quatre heures à 138°. Ce composé est cristallisé en cubes aplatis (*fig.* 3); par dissolution dans l'eau ou simplement exposé à l'humidité, il se transforme aussi en acétate à $2H_2O$. L'alcool absolu, après quelques jours, donne aussi l'acétate de calcium anhydre, sous deux formes : *a*. en solution dans l'alcool; *b*. en gelée au-dessous de la couche liquide, et il reste un dépôt d'acétate de calcium à $1/2\,CH_3CO_2H$. L'éther donne uniquement l'acétate de calcium anhydre. Par dissolution dans l'acide acétique, il n'y a aucun changement.

(¹) Séance du 14 octobre 1946.

(²) *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, 1, p. 429.

Acétate de calcium à 3/2 molécules d'acide acétique $(CH_3CO_2)_2Ca$, $3/2\,CH_3CO_2H$. — On l'obtient de la même façon, en augmentant la durée de la réaction : 10 heures à 80°, il est cristallisé en parallélépipèdes (*fig.* 4);



Fig. 3. Fig. 4.

l'analyse donne la formule à environ 0,6 % près. A l'air humide ou en solution dans l'eau il redonne l'acétate de calcium à $2H_2O$. En solution dans l'alcool absolu il se transforme en acétate anhydre en solution, avec un dépôt d'acétate de calcium à une molécule de CH_3CO_2H; en solution dans l'éther on obtient également l'acétate anhydre. Au contact de l'acide acétique, il perd 1/2 molécule d'acide acétique pour se transformer en acétate à une molécule de CH_3CO_2H.

Comparaison entre les trois acétates acides de calcium. — Les acétates acides de calcium se forment successivement par addition au précédent de 1/2 molécule d'acide acétique. Il est à remarquer que l'anhydride acétique agissant sur l'hydroxyde de calcium ne donne que l'acétate de calcium à $2H_2O$. Le plus stable est l'acétate de calcium à une molécule de CH_3CO_2H; en effet, en solution acétique, ils laissent tous un dépôt d'acétate à une molécule de CH_3CO_2H. Les solubilités de ces trois acétates acides dans l'eau et l'éther croissent avec le nombre de molécules d'acide acétique; c'est le contraire pour l'acide acétique et l'alcool.

Des résultats en tous points comparables ont été obtenus avec les acétates de baryum.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide homoisovanillique. Nouvelle méthode de préparation de l'acide homovératrique.* Note de M. **Victor Harlay.**

Dans un travail paru en 1942, M. Quelet [1] décrivait une méthode de préparation de l'acide 3-amino-4-méthoxyphénylacétique, par chlorométhylation de l'*o*-nitroanisol; il se proposait d'obtenir, à partir de cet acide, par diazotation et hydrolyse, l'acide homoisovanillique, puis, par méthylation ultérieure, l'acide homovératrique, ou 3.4-diméthoxyphénylacétique. Mais l'hydrolyse du diazoïque présente, selon l'auteur lui-même, des difficultés insurmontables.

M. Quelet nous ayant autorisé à utiliser ses réactions, nous sommes parvenu, par une voie indirecte, à préparer l'acide homoisovanillique à partir de l'acide aminé.

---

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, 9, 1942, p. 702.

Nous avions remarqué, en effet, que l'introduction d'un halogène, le brome, en *para* par rapport à la fonction amine dans le noyau benzénique, facilitait l'hydrolyse alcaline de celle-ci; mais cette hydrolyse portait également sur le brome lui-même.

La substitution à l'halogène d'un groupement très électronégatif, tel que NO_2, permit d'aboutir au but cherché, à savoir la création d'une fonction phénol en position 3. Le présent travail est destiné à indiquer la série des réactions utilisées.

1° Transformation de l'acide 3-nitro-4-méthoxyphénylacétique en acide 3-acétylamino-4-méthoxyphénylacétique.

2° Nitration de celui-ci en 6.

3° Hydrolyse alcaline de l'acide 3-acétylamino-4-méthoxy-6-nitrophénylacétique, obtention de l'acide 3-hydroxy-4-méthoxy-6-nitrophénylacétique.

4° Réduction du dérivé nitré, suivie de la diazotation et de la décomposition du sel de diazonium en milieu alcoolique, obtention de l'acide 3-hydroxy-4-méthoxyphénylacétique.

5° Méthylation de l'acide homoisovanillique.

$CH_2 \cdot CO_2H$; NO_2 ; OCH_3 — $CH_2 \cdot CO_2H$; $NH \cdot CO \cdot CH_3$; OCH_3 — CH_2CO_2H ; O_2N ; $NH \cdot CO \cdot CH_3$; OCH_3

$CH_2 \cdot CO_2H$; O_2N ; OH ; OCH_3 — $CH_2 \cdot CO_2H$; OH ; OCH_3 — $CH_2 \cdot CO_2H$; OCH_3 ; OCH_3

La réduction de l'acide nitré de M. Quelet est effectuée par l'emploi du couple zinc-nickel en présence d'acétate d'ammonium. L'acide aminé obtenu est transformé dans le milieu même, par l'anhydride acétique, en dérivé acétylé, afin d'éviter son altération au contact de l'air (P. F. au tube : 193-194°).

L'acide 3-acétylamino-4-méthoxyphénylacétique est nitré en 6 en versant un mélange sulfonitrique dans une suspension homogène de cet acide dans l'acide acétique, le tout étant refroidi dans la glace. L'acide nitré cristallise dans le milieu. On le précipite totalement en diluant celui-ci au moyen de glace pilée. Cristaux jaunâtres peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. P. F au tube : 215-218°.

Sous l'action des lessives alcalines à l'ébullition, l'acide 3-acétylamino-4-méthoxy-6-nitrophénylacétique est d'abord désacétylé. Le groupement $-NH_2$ est ensuite hydrolysé et remplacé par un hydroxyle, opération s'accompagnant d'un dégagement très net de vapeurs ammoniacales. Cet acide phénol,

déjà décrit par Schöpf et Winterhalder en 1940 ([2]), cristallise dans l'eau avec 2^{mol} d'eau d'hydratation.

La réduction du groupement nitré s'effectue aisément sous l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique, mais elle s'accompagne le plus souvent de la fermeture d'un cycle lactamique conduisant à l'hydroxyméthoxyoxindol :

HO— ... —CH_2
CH_3O— ... CO
NH

Afin d'éviter cette réaction, on pratique la réduction en milieu alcoolique en présence d'acide sulfurique à chaud, ce qui permet l'estérification du carboxyle. La liqueur acide est ensuite soumise à la distillation afin d'éliminer l'alcool, puis à l'action du nitrite de sodium, après refroidissement dans la glace. Le sulfate de diazonium est décomposé en présence d'un excès d'alcool méthylique absolu et de tournure de cuivre. Après réaction, l'alcool est distillé et l'ester méthylique de l'acide homoisovanillique est saponifié par une solution de potasse à l'ébullition. L'acide homoisovanillique peut être cristallisé dans l'eau. Aiguilles blanches peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther. P. F au tube 130°. (Cet acide avait été préparé par Späth et Lang à partir de l'isovanilline. Le point de fusion indiqué par ces auteurs dans leur mémoire était 123,5-124°,5) ([3]).

Le passage de l'acide homoisovanillique à l'acide homovératrique ou 3.4-diméthoxyphénylacétique est réalisé sans difficultés par méthylation au moyen de sulfate de diméthyle.

Conclusion. — La synthèse de l'acide homovératrique à partir de l'*o*-nitroanisol n'est possible qu'à la condition de mettre à profit la facilité d'hydrolyse alcaline du dérivé nitré de l'acide 3-amino-4-méthoxyphénylacétique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle combinaison hétérocyclique soufrée : l'homothiachromanne*. Note ([1]) de MM. **Paul Cagniant** et **Antonin Deluzarche**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le thiophénate de sodium, en solution aqueuse, réagit vivement avec le chloro-1 hydroxy-3 propane pour donner quantitativement l'alcool γ-thiophénoxy-*n*-propylique (I). Traité par PBr_3, en solution chloroformique, cet alcool se transforme aisément en bromure de γ-thiophénoxy-*n*-propyle (II). La condensation de ce bromure avec le cyanure de potassium, en solution hydroalcoolique, nous conduit au nitrile (III), saponifié rapidement par la

([2]) *Lieb. Ann.*, 544, 1940, p. 62.
([3]) *Mon. f. Chem.*, 42, 1921, p. 278.

([1]) Séance du 21 octobre 1946.

potasse alcoolique en acide γ-thiophénoxy-*n*-butyrique (IV). Cet acide traité par SO_4H_2 concentré est transformé intégralement en dérivé sulfoné, sans donner trace d'homothiachromannone (IX), alors que son homologue inférieur $C_6H_5.S.(CH_2)_2CO_2H$, dans les mêmes conditions, se cyclise facilement en thiachromannone (X) ([2]).

Pour arriver à la cétone (IX) nous avons traité le chlorure (V), en solution sulfocarbonique, par Cl_3Al anhydre.

Le même chlorure (V) est transformé en solution *benzénique* et, dans les mêmes conditions, en cétone linéaire (VIII), sans qu'aucune trace de (IX) puisse être décelée.

(I) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot OH$,
(II) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$,
(III) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$,
(IV) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$,
(V) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot COCl$,
(VI) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot CH<^{CO_2Et}_{CO_2Et}$,
(VII) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_4 \cdot CO\,OH$,
(VIII) $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$,

(IX) O S

(X) O S

La cétone (IX), réduite selon Clemmensen, conduit à l'homothiachromanne (XI). L'oxydation permanganique de cet hydrocarbone ne nous a pas donné de sulfone cristallisée.

Nous avons obtenu l'acétyl-7 homothiachromanne (XII) par condensation de (XI) avec le chlorure d'acétyle en CS_2 et avec Cl_3Al comme catalyseur. (XII) se condense avec l'isatine, selon Pfitzinger, pour donner l'acide homothiachromannyl-7′ cinchoninique-2 (XIII) qui se décarboxyle à haute température en homothiachromannyl-7′ quinoléine-2.

R S 1 2 3 4 5 6 7 8

(XI) R = H,
(XII) R = $CO.CH_3$,

R′ N S

(XIII) R′ = CO_2H,
(XIV) R = H.

Le bromure (II) condensé avec le malonate d'éthyle sodé dans l'alcool absolu, donne l'éther (VI) que nous avons saponifié en acide malonique correspondant. Cet acide malonique se décarboxyle en acide δ-thiophénoxy-*n*-valérique (VII) qui, ainsi que son chlorure, se refuse à toute cyclisation.

([2]) Krollpfeiffer et Schultze, *Ber. d. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1819.

Mode opératoire. Alcool (I) $C_9H_{12}OS$. — 55g de thiophénol dissous dans la quantité équimoléculaire de soude aqueuse à 10 % sont additionnés de 48g de $Cl(CH_2)_3OH$. On agite, le mélange s'échauffe et il se sépare une huile assez rapidement. On termine en chauffant cinq minutes à reflux. Après refroidissement, la couche organique est décantée, séchée et fractionnée : $É_{19}$ 168°, $É_{22}$ 174°, n_D^{26} 1,5646; liquide assez visqueux, d'odeur assez agréable.

Phényluréthane de (I) $C_{16}H_{17}O_2NS$, belles aiguilles incolores (éther de pétrole) F 69°. Bromure (II) $C_9H_{11}SBr$, $É_{20}$ 163-165°, n_D^{24} 1,5865; liquide d'odeur aromatique, non vésicant. Nitrile (III) $C_{10}H_{11}NS$, $É_{19}$ 185°, n_D^{26} 1,5646. Acide (IV) $C_{10}H_{12}O_2S$, $É_{19}$ 212°, $É_{24}$ 216°, F 63°, belles paillettes incolores (éther de pétrole). Chlorure (V) $C_{10}H_{11}OSCl$, $É_{10}$ 168-170°. Amide correspondant F 91°, magnifiques parallélépipèdes incolores (alcool) γ-thiophénoxy-*n*-propylmalonate d'éthyle (VI) $C_{16}H_{22}O_4S$, $É_{20}$ 230°. Acide malonique correspondant $C_{12}H_{14}O_4S$, F 101°, petits cristaux incolores (benzène). Acide (VII), $C_{11}H_{14}O_2S$, $É_{25}$ 225-227°, $É_{20}$ 222°, F 57°, se sublimant fortement chauffé dans le vide. Chlorure $C_{11}H_{13}OSCl$, $É_{20}$ 177°. Amide $C_{11}H_{15}ONS$, F 99°, petits cristaux incolores, brillants (alcool).

Homothiachromannone (IX) $C_{10}H_{10}OS$: 18g de chlorure (V) en 100cm³ de CS_2 sont traités par 20g de Cl_3Al anhydre à —10° pendant une heure, puis on laisse le mélange trois heures à la température ambiante. La suite des opérations habituelles nous permet d'obtenir 10g de cétone (IX), $É_{22}$ 175-176°, liquide d'odeur peu accentuée. Semicarbazone $C_{11}H_{13}ON_3S$, petits cristaux brillants, incolores, F 213°. Cétone (VIII) $C_{16}H_{16}OS$, même opération, en milieu benzénique, $É_{20}$ 242-244°. Semicarbazone $C_{17}H_{19}ON_3S$, F 122°, petites paillettes incolores (alcool). La même cétone (VIII) a été obtenue par action de C_6H_5MgBr sur le nitrile (III).

Homothiachromanne (XI) $C_{10}H_{12}S$, $É_{21}$ 140-141°, liquide incolore d'odeur terpénique caractéristique, stable à l'air et à la lumière, $n_D^{29,5}$ 1,5996.

Cétone (XII) $C_{12}H_{14}OS$, $É_{19}$ 217°, liquide visqueux. Semicarbazone $C_{13}H_{17}ON_3S$, F 217-219°, cristaux incolores (alcool). Acide cinchoninique (XIII) $C_{20}H_{17}O_2NS$, F 170-171°. Quinoléine correspondante (XIV) $C_{19}H_{17}NS$, F 98°, petits cristaux incolores (de l'alcool). Picrate, F 193°, avec ramollissement à partir de 187°, beaux cristaux jaunes peu solubles dans l'alcool absolu.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de l'acide* [2-(*tétrahydro*-5.6.7.8 *naphtyl*)]-3′ *butyrique en tétrahydro*-8.9.10.11 *benzo*-5.6 *méthyl*-3 *indanone*-1 *et tétrahydro*-8.9.10.11 *benzo*-6.7 *méthyl*-3 *indanone*-1. Note de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Héribert Barrera**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide [2-(tétrahydro-5.6.7.8 naphtyl)]-3′ butyrique $C_{14}H_{18}O_2$ F 96 (*a*), dont la préparation a été indiquée dans une précédente Note (1), soumis à

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 891.

différentes méthodes de cyclisation, a donné un mélange cétonique que l'on a pu séparer en deux fractions d'égale importance, constituées par les deux indanones isomères $C_{14}H_{16}O$ (*b*) et (*c*)

(*a*) (*b*) (*c*)

A. 1° Dans une première série d'essais de cyclisation, on a utilisé comme intermédiaire le chlorure d'acide. Ce composé est obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide (*a*) en présence de faibles quantités de pyridine. C'est un liquide incolore $É_{16}$ 187°.

La cyclisation est effectuée en solution benzénique à froid en présence de chlorure stannique anhydre. Après un quart d'heure de contact on retire 65 à 70 % d'un mélange de cétones $É_3$ 155°.

2° D'après Adelson et Bogert ([2]), l'acide a été chauffé à reflux avec du pentachlorure de phosphore; puis refroidi dans la glace et additionné de petites fractions de chlorure d'aluminium; on a eu un mélange donnant après distillation 80 % de produits cétoniques.

B. La cyclisation directe a été tentée :

1° Par l'acide sulfurique à 85 % [méthode Haworth ([3])], on chauffe pendant une heure au bain-marie; on retire ainsi 10 % de produits cétoniques et une grande partie de l'acide primitif non transformé.

2° Par l'acide sulfurique à 90 %, le rendement s'élève à 40 % en cétones; mais une grande partie de l'acide organique primitif se sulfone.

3° Par l'acide sulfurique concentré, le rendement s'abaisse à 35 % en cétones et il se forme un mélange de produits sulfonés inséparables.

C. Suivant le procédé utilisé par Fieser et Hershberg ([4]). L'acide organique, dans le mélange acide acétique-anhydride acétique en présence de chlorure de zinc anhydre, est chauffé pendant une heure à reflux. On retire ainsi 70 % de mélange cétonique.

D. L'étude du liquide résultant de ces diverses cyclisations a montré qu'il se combinait entièrement au chlorhydrate de semicarbazide dans les conditions habituelles.

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu bouillant on sépare une semicarbazone pulvérulente blanche F 261° insoluble dans ce solvant et une

---

([2]) *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 389.
([3]) *J. Chem. Soc. London*, 1932, p. 1125.
([4]) *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1028.

autre semicarbazone F 232° en petits losanges jaune serin, solubles dans l'alcool chaud, beaucoup moins solubles à froid.

1° La semicarbazone F 261° par chauffage avec l'acide sulfurique normal libère un produit F 54° qui, par combinaison avec le chlorhydrate de semicarbazide, redonne la semicarbazone F 261°.

La structure de ce composé a été déterminée par oxydation à l'acide nitrique concentré suivant le procédé de Reindel et Niederländer ([5]); on a un solide blanc, acide, F 264°, qu'on a identifié avec l'acide pyromellitique ou benzène 1.2.4.5-tétracarboxylique F 264°.

Cette preuve a été elle-même confirmée par la préparation de l'ester méthylique de cet acide au moyen du diazométhane; on a un solide qui recristallise dans l'alcool méthylique F 141°. C'est l'ester tétraméthylique de l'acide pyromellitique. On peut donc attribuer à la cétone F 54° la formule (*b*) $C_{14}H_{16}O$. C'est la tétrahydro-8.9.10.11 benzo-5.6 méthyl-3 indanone-1.

2° La régénération de la cétone correspondant à la semicarbazone jaune serin F 232° présente quelques difficultés.

L'hydrolyse acide (sulfurique ou oxalique) libère une substance jaune F 190°, soluble dans l'éther, qui se refuse à réagir avec le chlorhydrate de semicarbazide, quel que soit le procédé utilisé.

L'hydrolyse avec l'anhydride phtalique après 12 heures de chauffage à reflux donne, avec rendement de 96 %, une huile jaunâtre $É_2$ 151-152° qui, après un séjour prolongé dans la glacière, donne des cristaux F 36°.

Ce composé redonne la semicarbazone F 232° (N % : trouvé 16,22, 16,23; calculé pour $C_{15}H_{19}ON_3$, 16,34) qui confirme qu'on a bien une cétone isomère de (*b*) qui ne peut être que (*c*). C'est la tétrahydro-8.9.10.11 benzo-6.7 méthyl-3 indanone-1.

Ces conclusions sont vérifiées par l'étude des carbures obtenus par réduction des cétones.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation des iodures de méthyle et d'éthyle*. Note de M. **Jean de Postis**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les préparations des iodures d'alcoyle sont connues depuis très longtemps. On éthérifie l'alcool correspondant au moyen de l'acide iodhydrique, lequel est presque toujours produit par l'action de l'iode sur le phosphore au sein de l'alcool à éthérifier : il se forme un iodure de phosphore qui s'hydrolyse en donnant l'acide iodhydrique ([1]). Pour préparer l'iodure de méthyle, on peut aussi utiliser le sulfate diméthylique industriel qu'on fait agir sur l'iodure de potassium : c'est la méthode de Weinland et Schmid ([2]).

([5]) *Ann. Chemie*, **482**, 1930, p. 264.

([1]) Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, I, 2e partie (1868), p. 1318.

([2]) *Ber. d. Chem. Ges.*, **38**, 1905, p. 2323.

Autrefois de Vrij avait essayé de supprimer l'usage du phosphore en saturant l'alcool à très basse température par du gaz chlorhydrique sec. Le liquide, versé sur de l'iodure de potassium finement pulvérisé, était laissé au contact 24 heures, puis on distillait et purifiait l'iodure obtenu ([3]). Le rendement était mauvais, si bien que la méthode a été abandonnée.

Pour préparer les iodures de méthyle et d'éthyle, j'ai obtenu de bons résultats en faisant barboter du gaz chlorhydrique dans une solution d'iodure de zinc dans les alcools correspondants. Les réactions que j'utilise sont les suivantes

$$2\,ClH + I_2Zn \rightleftharpoons 2\,IH + Cl_2Zn.$$

L'équilibre est déplacé vers la droite par la réaction

$$IH + ROH \rightleftharpoons H_2O + RI,$$

qui n'est favorable à la formation de l'iodure, dans les conditions de la préparation, que si l'alcool est moins volatile que son éther iodhydrique. Par conséquent, R sera soit le radical méthyle, soit le radical éthyle.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 500^{cm^3} contenant 100^{cm^3} d'alcool méthylique à 99 % et 30^g de zinc en limaille, on introduit, par petites portions, 100^g d'iode. Il faut refroidir à l'eau courante, car la réaction est exothermique.

Quand tout l'iode a disparu, on fait barboter environ 50^g de gaz chlorhydrique, en maintenant la température au voisinage de 20°C.

Quand la dissolution de gaz acide est terminée, on distille doucement ce mélange, et l'on recueille l'iodure de méthyle dans un ballon à demi rempli d'eau. On obtient ainsi facilement 100^g d'iodure de méthyle présentant déjà plus de 98 % de pureté avant rectification. Densité du produit brut à 17°, *d* 2,245 au lieu de 2,288 pour le produit rectifié.

Avec l'alcool éthylique le processus est le même, et le rendement est aussi très bon (plus de 90 % relativement à l'iode). Dans ce cas il reste souvent un peu d'iodoforme avec le résidu de chlorure de zinc.

L'alcool propylique ne donne pas d'aussi bons résultats, car il se forme une certaine quantité d'oxyde de propyle, ce qui abaisse le rendement.

Au lieu de partir des éléments iode et zinc pris séparément, il va de soi qu'on peut directement dissoudre de l'iodure de zinc anhydre dans l'alcool. Mais dans ce cas il faut cependant une petite quantité de zinc métallique dans la solution, pour retenir l'iode qui pourrait provenir de la dissociation partielle de l'acide iodhydrique formé. Grâce à cette méthode, on peut donc facilement récupérer l'iode ayant servi à l'élaboration des organo-métalliques zinc-éthyle et zinc-méthyle.

En résumé, le gaz chlorhydrique réagit sur le zinc et l'iode, combinés au sein de l'éthanol ou du méthanol, pour donner quantitativement les iodures correspondants, dont c'est une bonne préparation.

([3]) *Journal de pharmacie*, **31**, 3e série, 1857, p. 169.

PÉDOLOGIE. — *Pectographie des argiles et des humates*. Note ([1]) de MM. **Stéphane Hénin** et **Lucien Turc**, présentée par M. Albert Demolon.

P. Bary ([2]) a proposé une nouvelle méthode d'étude des colloïdes qu'il a nommée Pectographie. Elle consiste à plonger dans un verre à demi rempli d'une solution colloïdale à 0,5 ou 1 °/₀₀ une lame porte-objet de microscope. Si le verre contenant la suspension est porté près d'un appareil de chauffage, de manière que sa température atteigne 50 à 60°, elle se déssèche et il se forme sur la plaque un dépôt caractérisant les divers colloïdes.

Cette méthode appliquée aux argiles nous a donné les résultats suivants :

Le kaolin et la montmorillonite forment des plaques pouvant atteindre quelques millimètres, à contours arrondis. L'illite donne un dépôt plus ou moins continu. Par contre les attapulgites forment des dépôts constitués par une série de lignes parallèles, à la droite définie par l'intersection du plan constitué par la surface de la suspension et de la lame de verre. Il est remarquable que ces dépôts correspondent à la forme des particules de ces minéraux, telle que nous la révèle le microscope électronique. Les trois premiers minéraux examinés dans ces conditions donnent des plaquettes, le quatrième des fibres. Il est à noter que ce dernier présente souvent, dans la nature, un faciès fibreux. Les dépôts obtenus par la méthode pectographique sont biréfringents et, quand on peut les détacher, l'examen aux rayons X donne des spectres orientés.

On peut obtenir ces dépôts soit sur verre, soit sur plaque de nitrocellulose. Leur formation s'effectue de la manière suivante : lors de la dessiccation, il se constitue au contact de la lame de verre et de la surface de la suspension un dépôt linéaire de substances séchées qui se continue à la surface de la suspension par une pellicule de gel que l'on distingue à l'œil nu. Lorsque la dessiccation se poursuit, le gel se dépose à la surface de la lame immergée et révèle sa structure par dessiccation. Il est possible que les décrochements successifs de la surface de la suspension facilitent la formation des lignes parallèles, car on peut observer des dépôts de ce type, mais d'aspect grossier et irrégulier, avec des minéraux dont les micelles sont en forme de plaques.

L'influence des conditions de formation est mise en évidence par la variation de l'aspect des dépôts quand on modifie le dispositif expérimental. Par exemple, si l'on enferme quelques gouttes d'une suspension entre deux lamelles porte-objet faisant entre elles un angle très aigu, le dépôt est formé d'une série de lignes à peu près parallèles pour toutes les argiles. Dans ce cas, le gel se forme à la surface de la suspension là où le ménisque est le plus grand; il se produit un

---

([1]) Séance du 21 octobre 1946.
([2]) P. Bary, *Revue générale des colloïdes*, 6, 1928, p. 209.

dépôt linéaire, et quand la suspension se dessèche, la lame liquide en se retirant brusquement laisse une ligne nette. Il se forme alors un nouveau dépôt là où le liquide s'est arrêté. Comme le retrait de la lame ne se produit pas toujours simultanément sur toute sa longueur, on constate également quelques lignes plus ou moins obliques. Si à la place de ce dispositif on emploie un verre de montre reposant sur une surface plane, le dépôt est formé d'une série de lignes circulaires à peu près concentriques.

L'examen, suivant la même méthode de Bary, de l'humate d'ammoniaque, fait apparaître une série de lignes parallèles qui sont de couleurs différentes et au contact. Dans ce cas on voit également se former sur le dépôt une série de craquelures rectilignes, perpendiculaires au premier système. On peut en conclure que l'humate d'ammoniaque est constitué par des micelles fibreuses qui, à la dessiccation, se contractent dans le sens de leur longueur.

La nontronite, argile du type montmorillonite, mais qui révèle au microscope électronique des particules allongées, donne un dépôt en lignes parallèles, mais moins nettes que pour les attapulgites. Il semble y avoir aussi tendance à la contraction dans le sens de la longueur, ce qui correspondrait à la formation de fibres par empilement de feuillets élémentaires suivant les plans 001, puisque c'est suivant ces plans que ce produit la contraction des argiles de ce type.

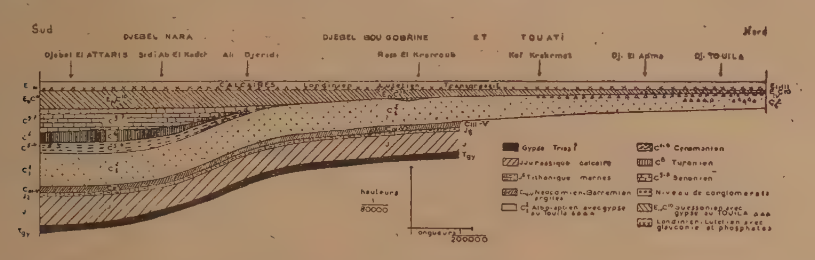
Ces quelques exemples montrent que l'examen pectrographique est susceptible de fournir des renseignements précieux sur la forme et les propriétés des colloïdes argileux et humiques. De plus, la formation de dépôts très fins et réguliers paraît caractéristique du type attapulgite.

Nous avons également observé pour le kaolin et la montmorillonite, à l'aide du deuxième dispositif et sur mica, la formation de dépôts constitués par des filaments anguleux, chaque segment ayant quelques dixièmes à quelques millimètres de longueur, et raccordés entre eux par deux ou par trois. Les angles formés sont assez variables mais semblent tendre vers une moyenne d'environ 120°. Peut-être est-ce là la manifestation de la structure du support ou la conséquence de la structure pseudo-hexagonale de ces minéraux.

GÉOLOGIE. — *Les terrains de la chaîne des Djebels Nara et Touila* (*Tunisie Centrale*). Note de M. **Gilbert Castany**, présentée par M. Charles Jacob.

Au Nord du Nara, aux Djebels Bou Gobrine, Et Touati et Touila, la série stratigraphique présente des lacunes importantes, principalement dans le Crétacé supérieur. En effet, dès la fin de l'Albien, la bordure septentrionale de cette région est émergée et le territoire du Et Touati et du Touila restera exondé de l'Albien supérieur jusqu'à l'Éocène. Nous avons constaté que la série albienne s'y termine par un banc de dolomie recouvert par un dépôt latéritique de quelques centimètres, et l'on ne connaît au-dessus que du Lutétien calcaire surmontant une vingtaine de mètres de marnes suessoniennes avec banc de gypse à la base.

Au contraire, dans le Sud de la chaîne, aux Djebels Nara, El Attaris et Sidi Kralif, la sédimentation paraît assez continue du Jurassique au Miocène avec des intercalations de faciès néritiques et continentaux.



Au Djebel Nara, la sédimentation commence par des faciès assez profonds au début du Jurassique, avec des calcaires dolomitiques gris bleu, dont la faune la plus ancienne, identifiée par Schœller [1], est d'âge bajocien. Elle se poursuit ainsi jusqu'au Tithonique inférieur. Le Tithonique supérieur étant représenté par des marnes et marno-calcaires, à nombreux fossiles pyriteux, dont une très belle faune décrite par Breistroffer [2] indique des influences alpines.

Au Valanginien et à l'Hauterivien, des dépôts néritiques annoncent le Barrémien, à partir duquel la mer devient *définitivement* épicontinentale et de faible profondeur avec des lumachelles à *Ostrea* et des pisolites ferrugineux. Pendant le Gargasien et au cours de l'Albien inférieur, les sédiments sont franchement détritiques; les grès (Polypiers, Alectryonies) y dominent accompagnés de quelques bancs de dolomies et, à la base, de marnes verdâtres non fossilifères. Il est même vraisemblable qu'il se formait, dans la région du Touila, des îlots émergés avec lagunes d'évaporation et précipitation de gypse. C'est notamment le cas pour les formations gypseuses du Dj. El Adma qui correspondent probablement à un de ces îlots. Malgré des faciès aussi peu profonds, l'épaisseur des couches du Crétacé inférieur et moyen est néanmoins notable et atteint plus de 800^{m} au Djebel El Attaris. On doit donc faire intervenir un phénomène de subsidence qui s'est poursuivi, au Nord du Nara, pendant l'Aptien et l'Albien et, au Sud, pendant le Crétacé tout entier. Dans cette série subsidente, les puissants apports détritiques que représentent les grès albo-aptiens évoquent une importante région émergée située probablement au N.-E., d'où proviendraient les éléments sableux nécessaires. Au Cénomanien, la mer revient sur le territoire du Nara avec des dépôts néritiques comprenant des bancs de lumachelles à Huîtres (*Exogyra flabellata* Goldf., *E. delettrii* Coq., *Alectryonis scyphax* Coq., *Pecten shawi* Per., *Acanthoceras*

(1) *Notice explicative de la feuille au 1/50000 d'Adjeb El Aioun.* (Direction des Travaux Publics, Tunis, 1939).

(2) *C. R. som. S. G. E.*, fasc. I-II, 1937, pp. 18-20.

laticlavium Bosc., etc.). Au-dessus du Turonien, représenté par des marnes surmontées d'un gros banc de calcaire dolomitique (*Cardium productum* Sow.), les marnes blanches et les calcaires crayeux à Inocéranus (*Inoceramus regularis* d'Orb.), du Sénonien, quoique moins grossier, continue à caractériser une mer épicontinentale, chaude, de faible profondeur. Puis les marnes à gypse dites suessoniennes, englobant le Dano-montien, traduisent un retour au régime lagunaire. Les calcaires à Gastéropodes (*Turritella*) qui les surmontent, attribués au Londinien-Lutétien inf., ont été déposés dans une mer transgressive sur tout le massif. Cette formation assez homogène repose, sans discordance apparente, par une couche glauconieuse et phosphatée surmontant le Suessonien, sur les étages inférieurs, depuis le Jurassique jusqu'au Sénonien au Nara et s'étend progressivement vers le Nord sur le Cénomanien, puis sur les grès albiens au Touila.

Le Lutétien supérieur marque une régression assez générale avec apparition de couches de gypse sur toute la chaîne. A partir de l'Éocène supérieur jusqu'au Vindobonien, la sédimentation est en apparence continue, quoique toujours formée de dépôts néritiques, avec, par places, des formations lagunaires, notamment du gypse au Vindobonien, et même continentales avec les grès à plantes de l'Oligocène. Toutefois cette continuité apparente est interrompue par, au moins, une émersion générale à l'Aquitanien. Au Pontien, la région émerge définitivement.

De notre étude se dégagent les faits suivants :

Si l'on excepte l'albo-aptien qui représente des faciès assez homogènes sur toute la chaîne, les autres étages présentent d'importantes variations de faciès et d'épaisseur.

L'aspect épicontinental des dépôts, leurs importantes lacunes, la présence de puissants apports détritiques, enfin la répartition des faciès lagunaires font penser qu'il existait, *dans la région du Sahel*, une zone ayant émergé pendant une grande partie des temps secondaires. Cette hypothèse sur la paléogéographie de la région sera confirmée par des données structurales.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Le principe de différenciation nodifuge et la notion de faisceau*. Note de M. **Fernand Pellissier**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons établi récemment ([1]) la nature complexe, dès l'origine, du faisceau ligneux foliaire au sein duquel les deux premières trachées juxtaposées, appartenant nécessairement à deux cordons élémentaires différents, nés l'un sur l'autre de deux points initiaux successifs, s'opposent par les directions de leur différenciation.

Les notions de point nodal et de différenciation nodifuge permettent

([1]) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 676.

d'apporter une autre démonstration de la nature hétérogène du faisceau vasculaire.

Si l'on étudie les stades successifs de l'évolution sous-initiale d'un cordon élémentaire, considéré indépendamment de toute fusion anastomotique, celui-ci construit de proche en proche, au niveau des nœuds sous-jacents, des

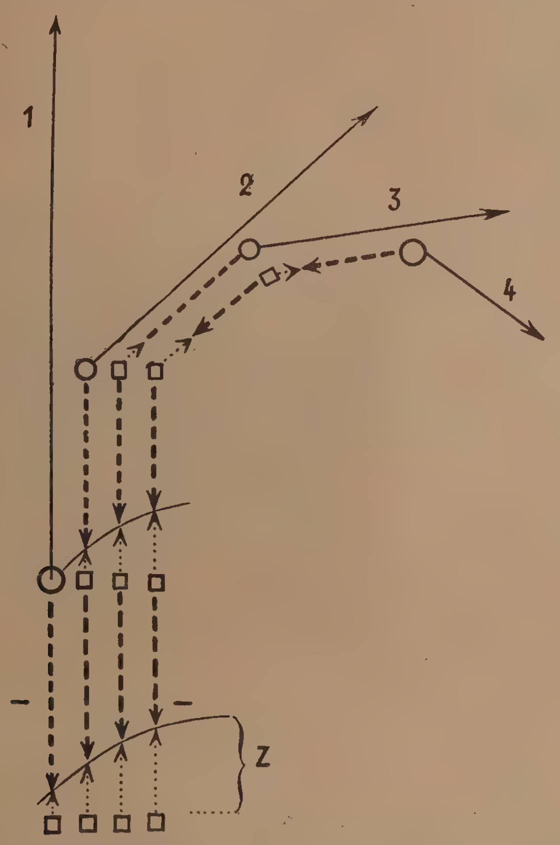


Schéma montrant, dans un même faisceau ligneux, l'opposition des différenciations entre éléments sous-initiaux de cordons élémentaires différenciés successivement.
Z = zone d'opposition des trachées sous-initiales. *Trait plein :* parties supra-initiales; *tirés :* parties sous-initiales basipètes; *pointillé :* parties sous-initiales basifuges.

relais isolés, raccordés ensuite dans l'inter-nœud par le classique processus de différenciation nodifuge.

Toutefois, de haut en bas, dans les entre-nœuds successifs, la zone de jonction entre relais nodaux d'un même système n'occupe pas initialement une place immuable. D'abord basale et proche du nœud inférieur, elle s'élève progressivement dans les six entre-nœuds sous-jacents jusqu'à atteindre un point fixe situé légèrement au-dessous de leur milieu.

Ce phénomène traduit, à notre sens, un ralentissement brutal des différen-

ciations basipètes (ou plus exactement des premières différenciations nodifuges sous-initiales).

Dès lors, si l'on compare, dans la région inférieure d'un même entre-nœud, les éléments sous-initiaux de deux cordons primitifs d'ordres successifs, juxtaposés en un même faisceau, il devient possible de les dissocier (voir la figure). Car, chez celui dont le point initial est proche, les différenciations nodifuges établissent leur jonction à la base de l'entre-nœud; tandis que le cordon né d'un point initial distal, ayant subi un ralentissement de son évolution basipète, raccorde ses différenciations nodifuges vers le milieu de l'entre-nœud (et légèrement au-dessous).

Dans l'intervalle (Z) qui sépare les deux zones de jonction, on constatera donc une opposition des sens de lignification ([2]). Nouvelle conséquence insoupçonnée du jeu des différenciations nodifuges, ce phénomène nous interdit définitivement d'accorder valeur d'unité au faisceau ligneux.

En conséquence, les vocables de faisceau mixte ou à valence multiple parfaitement justifiés pour désigner les formations issues de la fusion de faisceaux plus réduits présentent avant tout un intérêt topographique, comme d'ailleurs le convergent de Chauveaud (réalisant de haut en bas la phase alterne) dont Bouvrain et M[lle] Fourcroy ont révélé l'origine complexe.

Seul possède la valeur unitaire le cordon ligneux (unisérié ou bisérié) né d'un point initial unique, et progressant à partir de celui-ci en direction basifuge (généralement de manière continue), et en direction basipète vers la racine (de façon toujours discontinue).

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Découverte en Corse du* Pinus halepensis *Mill. à l'état spontané*. Note ([1]) de MM. **René de Litardière** et **Gustave Malcuit**.

D'après la documentation que nous possédons, le *Pinus halepensis* Mill. était connu en Corse seulement à l'état cultivé (et il est d'ailleurs peu fréquent); J. Briquet (*Prodr. fl. corse*, I, p. 42) le mentionne comme étranger à la flore spontanée insulaire. Dans les autres parties de l'archipel tyrrhénien, cet arbre n'a été signalé que dans l'île de la Gorgona et dans le Sud de la Sardaigne (île de San Pietro, en particulier). La découverte que nous avons faite de cette espèce en Corse, à l'état spontané, est un fait digne de remarque qui témoigne vraisemblablement des relations anciennes entre la Corse cristalline et la Provence, et présente par là un grand intérêt du point de vue géobotanique.

([2]) Il est, de fait, que la fusion entre cordons élémentaires (dont nous avons démontré la réalisation sous la double condition que les trachées anastomosées aient même âge et même sens de différenciation) est particulièrement rare dans cette région inférieure d'un entre-nœud.

([1]) Séance du 21 octobre 1946.

C'est sans doute des Agriates, où précisément nous avons trouvé la plante, que partait l'isthme de jonction entre la Corse et les régions primaires de la Provence, isthme qui s'est effondré avant le Quaternaire (cf. A. Ambrosi, *Géographie physique de la Corse*, p. 85). Disons tout de suite que la plante corse est, par ses caractères morphologiques et anatomiques, absolument semblable au type provençal auquel nous l'avons comparée.

C'est au cours d'une excursion effectuée le 23 juillet 1946 sur la côte des Agriates, en compagnie de M. Lorin, Proviseur du Lycée de Bastia, que nous avons découvert un magnifique et vaste peuplement de Pin d'Alep. Sa spontanéité ne peut faire aucun doute. Il est situé à environ 9^{km} à vol d'oiseau au Nord-Ouest de Saint-Florent, dans une région sauvage (il est hors de place ici d'en décrire la splendeur), très loin d'habitations et fréquentée seulement par de rares pêcheurs et bergers; distante de plus de 8^{km} de la route de Bastia à Ajaccio par Calvi, elle n'est abordable que par mer. La forêt occupe une partie de la presqu'île que termine au Nord la Pointe de Curza [2]; assez dense suivant une bande d'environ 1200^{m} de long, parallèle au rivage, au Nord de l'embouchure du Zente (point connu dans le pays sous le nom de Saleccia); elle est plus claire sur les pentes du Monte Porcini (114^{m}).

Le substratum est formé de roches protoginiques; dans la région proche de l'embouchure du Zente, ces roches ont été recouvertes de sable qui s'est accumulé sous forme de dunes. La forêt s'étend surtout sur terrain rocailleux ou rocheux, très aride.

Les pins sont de fort belle venue (les plus beaux individus, qui atteignent au moins 10^{m} de haut, se trouvent sur la rive droite de la lagune que forme le Zente à son embouchure et tout près du rivage au voisinage de la Pointe de Curza); la forêt se régénère spontanément; on constate, en effet, la présence de jeunes plants très nombreux et vigoureux. Ajoutons que des essais de gemmage ont été tentés, mais ils sont à l'heure actuelle complètement abandonnés.

Au *Pinus halepensis* se trouvent associés les Phanérophytes énumérés ci-après et que nous avons classés d'après leur degré de fréquence :

Juniperus Oxycedrus L. subsp. *macrocarpa* (Sibth. et Sm.) Ball [3] (c. c., dont certains individus sont arborescents), *Rosmarinus officinalis* L. (c. c.), *Pistacia Lentiscus* L. (a. c.), *Cistus monspeliensis* L. (a. c.), *C. salviifolius* L. (a. c.), *C. villosus* L. var. *incanus* (Spach) Freyn (a. c.), *Arbutus Unedo* L. (a. r.), *Phillyrea angustifolia* L. (r.), *Erica arborea* L. (r.), *Olea europaea* L. var. *silvestris* (Mill.) DC. (r.), *Lavandula Staechas* L. (r. r.), *Quercus Ilex* L. (r. r.).

---

(2) La localisation du Pin d'Alep en Corse, sur la côte des Agriates, est un fait digne de remarque. De nombreuses espèces offrant un caractère relictuel présentent ainsi une telle localisation dans l'île.

(3) Ce genévrier n'avait été signalé en Corse que dans les dunes d'Ostriconi et dans le défilé de l'Inzecca.

Quant à la strate herbacée, l'étude devra en être faite au printemps, ses éléments étaient en effet en grande partie méconnaissables. Parmi les plantes les plus intéressantes que nous y avons observées, nous signalerons le *Carex divisa* Huds. var. *chaetophylla* (Steud.) Daveau, connu jusqu'ici en Corse dans un très petit nombre de localités et qui croît dans la partie de la forêt bordant les halipèdes ([4]), sur la rive droite de la lagune du Zente.

ZOOLOGIE. — *Quelques observations biologiques sur* Chirocephalus diaphanus *Prévost* (*Crustacé phyllopode anostracé*). Note ([1]) de MM. **Raymond Poisson**, **Jean Le Calvez** et **Robert Sellier**, présentée par M. Louis Fage.

Un certain nombre de Crustacés phyllopodes font partie de la faune armoricaine : *Triops cancriformis* Bosc., *Lepidurus apus* Leach (Notostracés), *Branchipus stagnalis* Linn., *Chirocephalus diaphanus* Prév., *Artemia salina* Linn. (Anostracés). La biologie de ces Crustacés reste en bien des points encore énigmatique. La présente Note contient quelques indications sur la biologie de *Chirocephalus diaphanus*.

Parmi les Branchiopodes anostracés, la parthénogénèse est surtout connue chez *Artemia salina* depuis les travaux de Artom (1905 à 1931) [cités dans A. Vandel ([2])]. Signalée aussi par A. Abonyi ([3]) chez *Branchipus stagnalis* et *Streptocephalus torvicornis*, cette observation n'a, à notre connaissance, pas été confirmée. Nous n'avons pas constaté de parthénogénèse chez *Ch. diaphanus*, où l'égalité des sexes paraît être la règle dans la région bretonne.

Certains Crustacés phyllopodes se présentent parfois sous deux formes : une forme dite *normale*, apparemment la plus commune et une forme *géante*; les caractères morphologiques, à part la taille, sont strictement identiques dans les deux formes. Ce dimorphisme morphologique a été signalé chez *Branchipus vernalis* Verril aux États-Unis, *Branchipus pisciformis* Schäff., *Chirocephalus grubei* Dybows, *Chirocephalus diaphanus* [P. Fraisse ([4]), E. Simon ([5])]. Pour Simon (*op. cit.*) qui a déjà examiné le cas de *Chirocephalus diaphanus*, il s'agirait là de deux races vivant dans des stations pouvant être voisines, mais

---

([4]) Ces halipèdes, bien que de faible étendue, offrent une flore très intéressante, présentant les mêmes caractères que celle des halipèdes de Saint-Florent, situés à l'embouchure de l'Aliso. Nous y avons observé cependant quelques espèces que nous n'avons pas notées dans ces derniers ou qui n'y ont pas été signalées : *Agrostis stolonifera* L. var. *maritima* (Lamk.) Koch, *Aeluropus littoralis* (Gouan) Parl. subsp. *vulgaris* (Coss.) Maire, *Juncus Gerardi* Lois., *Bupleurum tenuissimum* L.

([1]) Séance du 21 octobre 1946.

([2]) *La parthénogénèse*. Paris, 1931.

([3]) *Allatani Közlemények*, 10, 1941, p. 1.

([4]) *Zool. Anz.*, 131, 1880, p. 284.

([5]) *Ann. Soc. Entom.*, 55, 1886, p. 393.

ne se mélangeant pas. Nous connaissons actuellement dans la région rennaise plusieurs stations de *Ch. diaphanus*; ce sont des mares temporaires à fond argileux ne possédant guère comme végétation que des touffes d'algues vertes filamenteuses et un phytoplancton d'*Euglena* Ehrenb., *Trachelomonas* Ehrenb., *Chlamydomonas* Ehrenb., etc. Deux de ces stations sont voisines; l'une était peuplée au début de 1946 de Chirocéphales de taille normale; l'autre d'individus géants mesurant le double des précédents, soit 40^{mm} environ. Aucun mélange des deux formes n'a été constaté pendant la durée des observations, jusqu'au début de l'été. Les Chirocéphales n'étaient d'ailleurs pas associés à d'autres Phyllopodes branchiopodes, mais seulement à des Cladocères et à des Copépodes.

Le déterminisme du gigantisme de ces Phyllopodes reste à élucider. Pour Brauer ([6]), il serait dû à une alimentation plus active des formes géantes, celles-ci vivant toujours associées, d'après cet auteur, à des *Apus*, lesquels, en agitant constamment la vase, fourniraient aux Chirocéphales une nourriture plus abondante. Mais cette hypothèse ne semble pas devoir être retenue puisque, dans la station étudiée, les Chirocéphales géants n'ont jamais été trouvés en compagnie de *Triops* ou de *Lepidurus*.

Le dimorphisme morphologique ne s'observe pas dans les œufs qui sont rigoureusement de même taille chez les deux formes de *Ch. diaphanus* : 270$^{\mu}$ de diamètre environ.

Le gigantisme chez *Ch. diaphanus* n'est pas, non plus, le fait d'un état de polyploïdie comme on pouvait le supposer. L'étude cytologique comparée des deux formes nous a montré que le nombre de chromosomes est le même chez les individus normaux et chez les individus géants ($2n = 24$).

Des formes géantes conservées au laboratoire ont pondu; les œufs, après assèchement du bac d'élevage et sa remise en eau au bout d'une quinzaine de jours, ont éclos et ont finalement donné naissance à des Chirocéphales géants, bien que les conditions alimentaires réalisées en aquarium ne soient certainement pas aussi favorables que celles existant dans les stations naturelles. Ces premiers résultats nous permettent par conséquent d'envisager que le gigantisme chez *Chirocephalus diaphanus* est un phénomène vraisemblablement héréditaire. Les essais de croisement interracial sont jusqu'ici demeurés sans succès.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur la présence de cellules et fibres nerveuses sympathiques dans la rétine de l'Homme et des Mammifères.* Note ([1]) de M. **Jacques Mawas**, présentée par M. Justin Jolly.

L'existence de cellules et de fibres nerveuses sympathiques dans la rétine n'a jamais été signalée.

([6]) *Bol. Gesellsch. in Wien.*, **23**, 1873, p. 279.

([1]) Séance du 21 octobre 1946.

Cependant lorsqu'on étudie soit des rétines humaines, soit des rétines de Mammifères, étalées à plat et imprégnées par les différentes techniques neurofibrillaires, on constate dans la couche même des fibres du nerf optique, le plus souvent en dedans d'elle, au contact de la limitante interne, l'existence de fibres nerveuses épaisses, rectilignes ou légèrement ondulées. Ces fibres, relativement rares, ont un aspect trapu. Elles se colorent intensément par l'argent réduit. Elles diffèrent des fibres optiques environnantes, moins argyrophiles, infiniment plus nombreuses et beaucoup plus fines. Quelques-unes des fibres en question sillonnent la rétine sur plusieurs centimètres de longueur; elles sont indépendantes du système des fibres optiques dont elles ne suivent pas toujours le même chemin. Disons immédiatement qu'elles n'ont rien de commun avec les fibres centrifuges. Nous connaissons parfaitement bien aujourd'hui l'origine, le trajet et la terminaison de ces dernières. Les mémorables travaux de von Monakow, de van Gehuchten, de E. Frey et surtout ceux de Ramon y Cajal, les observations cliniques ou physiologiques de M. Monnier, A. Franceschetti et d'autres nous ont suffisamment instruits en ce qui les concerne. Les fibres centrifuges, comme leur nom l'indique, proviennent du cerveau et se terminent dans la rétine, celles que nous étudions dans cette Note sont d'origine périphérique. D'où viennent-elles ? A quoi correspondent-elles ? Sur certaines préparations, on peut les voir naître de cellules spéciales, d'aspect ganglionnaire. De forme arrondie ou ovalaire, ces cellules s'imprègnent facilement par le nitrate d'argent ammoniacal. Elles ont toutes un noyau arrondi, parfois complètement masqué par l'imprégnation. Quelques-unes ont une forme en raquette, dont la poignée, qui va en s'amincissant, constitue le cylindre-axe. Autour du noyau, il existe une zone protoplasmique dense, enveloppée par une couche plus claire en contact avec une paroi cellulaire bien limitée. La plupart de ces cellules sont unipolaires, quelques-unes bipolaires. Elles sont toutes situées dans la couche la plus interne des fibres optiques, du côté du corps vitré.

Il est remarquable de constater que la plupart de ces cellules avoisinent les vaisseaux.

Faisons observer : 1° que les cellules que nous venons de décrire ne sont pas des cellules immigrées de la couche de cellules ganglionnaires multipolaires, d'origine cérébrale, dont elles diffèrent par l'aspect, la structure et les rapports; 2° qu'elles ne sont pas des cellules dégénérées en voie d'élimination; 3° qu'elles ne donnent naissance à aucune fibre optique; 4° qu'elles sont rares, isolées le plus souvent et éloignées les unes des autres; 5° qu'elles sont uni- ou bipolaires. Ces caractères suffisent amplement pour les distinguer nettement des cellules multipolaires, dont les cylindre-axes s'accumulent plus profondément, pour constituer la couche des fibres optiques.

En résumé, il existe dans la rétine en plus des éléments sensoriels, nerveux et conjonctifs, qui constituent ses dix couches aujourd'hui parfaitement

connues, d'autres cellules et d'autres fibres nerveuses, qui ont échappé aux nombreux auteurs qui ont étudié la rétine par les techniques argentiques ou par le bleu de méthylène (2).

Nous devons nous demander pour finir à quel système rattacher les éléments que nous venons de découvrir. Pour les raisons données plus haut, nous estimons qu'il s'agit de cellules nerveuses de nature sympathique. On peut les comparer à celles découvertes par J. Renaut en 1882, dans l'épendyme, et étudiées depuis par de nombreux auteurs soit dans l'épendyme et les cavités ventriculaires des mammifères, soit dans l'infundibulum et le sac vasculaire de certains poissons. Elles rentreraient ainsi dans le groupe de neurones viscéro-sensitifs du névraxe qui forment par leur ensemble les voies viscéro-sensitives centrales sur l'existence desquelles il n'est plus permis aujourd'hui d'avoir le moindre doute.

Comment sont-elles venues jusqu'aux confins de la rétine ? On ne peut faire à leur sujet que des hypothèses. Seule une étude embryologique approfondie décidera si elles dérivent de la crête neurale en s'intégrant à la cupule optique primitive ou si elles proviennent, ce qui nous paraît le plus plausible, du ganglion caverneux, en suivant la voie sanguine de l'ophtalmique et de l'artère centrale.

Il nous semble superflu d'insister sur l'importance physiologique et pathologique de ce nouveau *système viscéro-sensitif-rétinien*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un bilan des produits secondaires de la fermentation alcoolique*. Note de MM. **Louis Genevois**, **Émile Peynaud**, **Jean Ribereau-Gayon**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons dosé, dans des milieux ayant subi la fermentation alcoolique par des levures de vin, les produits suivants :

1° Le glycérol, selon une méthode inspirée de MM. Fleury et Fatome, et de MM. Michel et Ferre (1). Soit *g* le nombre de millimolécules de glycérol ainsi trouvé.

2° L'acide succinique, selon une technique récemment décrite par l'un de nous (1), (2). Soit *s*.

3° L'acide acétique, selon Duclaux (1), (2). Soit *a*.

4° Le butylèneglycol, selon une nouvelle technique décrite par l'un de

---

(2) Nous n'avons rien trouvé les concernant, ni dans les traités classiques, ni dans les Mémoires les plus récents, pas plus que dans la magnifique monographie de Ramon y Cajal, sur la *Rétine*, publiée dans les *C. R. du Congrès international d'ophtamologie de Madrid*, 1933, 2, III.

(1) J. Ribereau-Gayon et E. Peynaud, *Vins. Manuel d'analyses chimiques*, 1946.

(2) E. Peynaud, *Annales de Chimie analytique*, 28, 1946, pp. 111 et 127.

nous ([3]), qui comporte un entraînement à la vapeur d'eau du glycol, à partir du vin saturé de carbonate de sodium, une oxydation periodique du glycol en éthanal, enfin un dosage spécifique de l'éthanal, éliminant le méthanal par combinaison à pH9 avec l'asparagine (méthanal issu de l'oxydation du glycérol entraîné avec le glycol). Soit *b*.

5° L'éthanal, selon Jaulmes et Espézel. Soit *h*.

6° L'acide pyruvique a été recherché; il était indosable.

7° L'acéthylméthylcarbinol est indosable, ou inférieur à 10^mg par litre.

Nous avons répété ces dosages sur 8 fermentations conduites au laboratoire dans des milieux stériles, ensemencés de levures pures sélectionnées, et sur 22 vins qui ne montraient pas trace de piqûre.

Il apparaît alors une relation remarquable entre les quantités dosées, qui est

$$5s + 2a + b + h = \Sigma = 0{,}9g. \qquad (1)$$

Une relation analogue avait été prévue par l'un de nous en 1936 ([4]), en admettant que

a. le glycérol provienne d'une fermentation glycéropyruvique;

b. l'acide succinique résulte d'une réaction de condensation, de décarboxylation et de Cannizzaro, portant sur 5^mol d'acide pyruvique ou d'éthanal, le bilan de cette réaction étant

$$5\,CH_3COCO_2H + 2\,H_2O = 5\,CO_2 + CO_2HCH_2CH_2CO_2H + 3\,CH_3CH_2OH;$$

c. l'acide acétique résulte d'une réaction de Cannizzaro portant sur 2^mol d'éthanal

$$2\,CH_3CHO + H_2O = CH_3CO_2H + CH_3CH_2OH;$$

d. le butylèneglycol provienne de la condensation de deux molécules d'éthanal en une molécule d'acétylméthylcarbinol, et réduction ultérieure en diol; tout se passe au point de vue du bilan comme si une molécule d'éthanal se condensait avec une molécule d'éthanol.

Si ces réactions suffisaient à représenter la totalité des phénomènes se passant dans la fermentation alcoolique, l'équation (1) ne contiendrait pas le facteur 0,9; ce facteur expérimental montre que 10 % environ des produits de destruction de l'acide pyruvique prennent des formes encore non décelées; deux d'entre nous ont signalé récemment ([5]) la présence d'un acide donnant de l'acétone, par oxydation permanganique ménagée, ce qui est un des caractères de l'acide citrique.

Voici les résultats expérimentaux; on remarquera que *s*, *b*, *h* sont du même ordre, et que *a*/*s* varie de 1 à 5, que *g* varie de 5 à 9, *s* de 3 à 6,3, *b* de 2,9 à 9, *h* de 0,7 à 3,8.

([3]) E. Peynaud, *Bull. Soc. Chim.* (à l'impression).

([4]) L. Genevois, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **18**, 1936, p. 295.

([5]) J. Ribereau-Gayon et E. Peynaud, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 457.

Malgré ces variations considérables, la somme Σ reste, aux erreurs de dosage près, égale à 0,9. Les chiffres sont des millimolécules pour 10[l] de milieu fermenté.

Levure.	Milieu.	pH.	*g.*	*a.*	*s.*	*b.*	*h.*	Σ.	1000 Σ/*g*.
1. Pomerol........	Sacch. + lev.	3,13	650	169	37	75	11	609	937
2. »	»	3,58	720	178	41	80	9	650	902
3. St-Émilion......	»	6-4	840	250	33	91	8	764	914
4. Jus concentré...	»	»	880	190	60	71	10	761	865
5. Quinsac........	»	»	620	156	31	64	7	538	867
6. Pomerol........	Jus de raisin	3,1	510	99	39	29	16	438	860
7. St-Émilion (1)..	»	»	510	97	38	30	38	452	885
8. » (2)..	»	»	630	75	63	32	34	531	845

Les milieux 1 et 2 étaient tamponnés à l'acide tartrique; 3, 4, 5 n'étaient pas tamponnés et s'acidifiaient par les acides de fermentation. Ces cinq milieux contenaient 175[g] de saccharose et 100[cm³] d'eau de levure par litre. Le jus de raisin utilisé contenait 182[g] de sucre au litre.

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherches sur le rôle des microorganismes dans l'altération* (*dite* « maladie des pierres ») *des façades des monuments à Paris*. Note de MM. **Jacques Pochon** et **Yao-Tseng Tchan** présentés par M. Gabriel Bertrand.

Un des types d'altération les plus fréquemment observés sur les pierres des façades des monuments urbains est caractérisé par une exfoliation de la couche de « calcin » superficiel qui se boursoufle, puis se détache, laissant apparaître une fine poussière d'un gris jaunâtre, reposant sur la pierre qui est devenue friable et se détache aisément. La pétrographie a depuis longtemps fait connaître que la proportion de gypse, dans les parties ainsi atteintes, est considérable. De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer cette formation de sulfate de calcium. L'atmosphère des villes est riche en SO_2, moins riche en SO_3 et, tout au moins actuellement, à Paris, contient des traces de SH_2. L'oxydation de SO_2 en SO_3 se ferait dans l'atmosphère, sous l'action des rayons solaires, et ce serait l'acide sulfurique ainsi formé qui attaquerait la pierre. On a aussi pensé à un rôle catalytique du calcin qui réaliserait, *in situ*, cette transformation.

Sachant la très grande activité, au sein du sol, des Bactéries oxydant le soufre et ses composés SO_2, SH_2, S_2O_3, polythionates, nous avons cherché à voir si ce processus biologique ne pourrait être à l'origine du type d'altération décrit ci-dessus, d'autant plus que l'aspect évoque souvent celui de véritables *lésions*, comme en témoigne le terme imaginé classique de « maladie des pierres ».

Dans ce but, nous avons préparé un milieu liquide salin où l'azote était fourni sous forme ammoniacale et le soufre sous forme de sulfite ou de sulfure

(de fer ou de sodium); ce milieu de culture ne contenait pas de carbone organique, les Bactéries hypothétiques à isoler devant être autotrophes et utiliser l'énergie, produite par l'oxydation des composés soufrés, pour fixer le carbone minéral. Nous avons également préparé des plaques de silico-gel ([1]) imprégnées avec une solution saline où le soufre se trouvait sous la forme de $S_2O_3Na_2$ ([2]). Tous ces milieux ont été ensemencés avec des particules pulvérulentes de pierres malades prélevées à Notre-Dame-de-Paris (balustrade, façade Ouest; tour Sud, face Nord).

A notre grande surprise, aucune culture n'a été obtenue avec les milieux à SO_2 et S_2O_3, alors qu'avec SH_2 le milieu se troublait et l'examen microscopique mettait en évidence des Bactéries qu'il était relativement facile d'isoler à l'état pur. En réalité différentes souches ont été étudiées, assez proches les unes des autres : ce sont des cocco-bacilles, ne se colorant pas par la méthode de Gram, immobiles, autotrophes facultatifs, aérobies stricts; ils utilisent l'azote sous forme de NH_3, NO_3 et NO_2; le soufre uniquement sous la forme de SH_2 et celui-ci est oxydé en SO_3. Ces germes sont d'ailleurs, dans les conditions de culture au laboratoire, peu résistants et difficiles à entretenir par passages.

Le rôle de ces Bactéries, à partir de SH_2, semblait assez difficile à expliquer, mais récemment Bourcart ([3]) a montré que, dans ce type de lésions, on trouvait, en même temps que le gypse, une forte proportion de sulfures, sous forme de sulfure de fer; celui-ci provient en partie de la pierre elle-même (il s'agit dans le cas particulier étudié par Bourcart de tuffeau), en partie des eaux de pluie et atteint presque le taux de $1^g,5$ ‰, alors que la pierre de carrière n'en contient pas plus de $0^g,34$ ‰.

Il semble donc logique de penser que des Bactéries du type de celles que nous avons étudiées dans les altérations des pierres, Bactéries provenant des eaux de pluie et de l'atmosphère, pourraient jouer un rôle dans la transformation, *in situ*, de SH_2 en SO_3, si des conditions d'aération, de porosité et d'humidité favorables se trouvent réalisées.

A 15^h50^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17^h.

A. Lx.

([1]) Winogradsky, *Ann. Inst. Pasteur*, **40**, 1926, p. 455.
([2]) Tchan, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1945.
([3]) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 290.